

Tesis Doctoral



UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

**Procesos diagenéticos y metamórficos en rocas clásticas de la
Zona Interna septentrional de la Cordillera del Rif
(Marruecos)**



UNIVERSIDAD DE MÁLAGA



**María Dolores Rodríguez Ruiz
Málaga 2017**



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

AUTOR: María Dolores Rodríguez Ruiz

 <http://orcid.org/0000-0003-3667-2661>

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional:

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode>

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización
pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer
obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de
Málaga (RIUMA): riuma.uma.es

TESIS DOCTORAL



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Facultad de Ciencias

Química avanzada. Preparación y caracterización de materiales

PROCESOS DIAGENÉTICOS Y METAMÓRFICOS EN ROCAS
CLÁSTICAS DE LA ZONA INTERNA SEPTENTRIONAL DE LA
CORDILLERA DEL RIF (MARRUECOS)



María Dolores Rodríguez Ruiz

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía

Málaga, 2017

Foto de la portada: Vista del puerto de Ceuta, Jbel Chinder, Jbel el Falles y Jbel Mussa desde Monte Hacho (Ceuta, 12 de abril de 2008). Fotografía tomada por María Dolores Rodríguez Ruiz.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

PROCESOS DIAGENÉTICOS Y METAMÓRFICOS EN ROCAS CLÁSTICAS
DE LA ZONA INTERNA SEPTENTRIONAL DE LA CORDILLERA DEL RIF
(MARRUECOS)

Memoria presentada por María Dolores Rodríguez Ruiz para la
obtención del Grado de Doctora en Ciencias.

Fdo. María Dolores Rodríguez Ruiz

V.B. de los Directores

Dra. M^a Isabel Abad Martínez
Universidad de Jaén

Dra. María J. Bentabol Manzanares
Universidad de Málaga



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía

Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga. Campus de Teatinos

29071 Málaga (España)

AUTORIZACIÓN DE LOS DIRECTORES DE LA TESIS DOCTORAL

Las doctoras D^a. M^a Isabel Abad Martínez y D^a. María J. Bentabol Manzanares, directoras de la Tesis Doctoral titulada: “Procesos diagenéticos y metamórficos en rocas clásticas de la Zona Interna septentrional de la Cordillera del Rif (Marruecos)”, realizada en el Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía por la Doctoranda D^a. **María Dolores Rodríguez Ruiz**, autorizan la presentación de la citada Tesis Doctoral, dado que reúne las condiciones necesarias para su defensa.

En Málaga, a 21 de junio de 2017.

DIRECTORAS DE LA TESIS DOCTORAL

Dra. M^a Isabel Abad Martínez
Universidad de Jaén

Dra. María J. Bentabol Manzanares
Universidad de Málaga

UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Esta Tesis Doctoral se ha realizado en el seno del Grupo de Investigación RNM 199 de la Junta de Andalucía “Mineralogía, Petrología y Mineralogía Experimental”, en el Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga.

La presente Tesis Doctoral es una contribución al Programa de Doctorado **“Química Avanzada. Preparación y caracterización de materiales”** de la Universidad de Málaga, realizada en el marco de los Proyectos CGL2006-02481 y CGL2009-08186 de la DGICYT.





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Esta memoria está parcialmente constituida por los resultados de investigación correspondientes a los siguientes trabajos:

Ruiz Cruz, M.D., Rodríguez, M.D. y Novák, J.K. (2009). The illitization of dickite: chemical and structural evolution of illite from diagenetic to metamorphic conditions. *European Journal of Mineralogy*, 21, 361-372.

Ruiz Cruz, M.D., Sanz de Galdeano, C., Álvarez-Valero, A., Rodríguez Ruiz, M.D. y Novák, J.K. (2010). Pumpellyite and coexisting minerals in metapelites and veins from the Federico units in the Internal Zone of the Rif, Spain. *The Canadian Mineralogist*, 48, 183-203.

Ruiz Cruz, M.D., Rodríguez Ruiz, M.D. y Sanz de Galdeano, C. (2010). Stress-induced alteration of sudoite: structural and chemical modifications. *Clays and Clay Minerals*, 58, 21-36.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

LISTA DE ABREVIATURAS

<i>apfu</i>	átomos por fórmula unidad
Ab	albita
Act	actinolita
AEM	microanálisis en transmisión
Ame	amesita
And	andalucita
Ap	apatito
BSE	electrones retrodispersados
Cal	calcita
Cel	celadonita
Chl	clorita
Chl/Vrm	interestratificado clorita-vermiculita
Clc	clinocloro
d_{001}	espaciado basal
Dck	dickita
Dol	dolomita
EDX	espectroscopía por dispersión de energía
EG	etilenglicol
EMPA	microsonda electrónica
Ep	epidota
HP	alta presión
Hem	hematites
HRTEM	microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
Ilm	Ilmenita
Illt	illita
Illt K	illita potásica
Illt Na-K	illita intermedia sodo-potásica
I/S	interestratificado illita-esmectita
Kfs	feldespato potásico
Kln	caolinita
KI	Índice de Kübler
Ky	cianita

L.O.I.	pérdida por calcinación
LP	baja presión
LT	baja temperatura
Mag	magnetita
Na-K	mica blanca intermedia sodo-potásica
Na-Ca	mica blanca intermedia sodo-cálcica
ML	mineral interestratificado
Mrg	margarita
Mrg/Pg	mica blanca intermedia sodo-cálcica
Ms	moscovita
Na-K Illt	illita intermedia sodo-potásica (en inglés)
K Illt	illita potásica (en inglés)
P	presión
Pg	paragonita
Pl	plagioclasa
Prl	pirofilita
Pmp	pumpellyita
P-T	presión-temperatura
Qz	cuarzo
Rt	rutilo
S ₀	superficie de estratificación
S ₁	foliación
SAED	difracción de área seleccionada
SEM	microscopía electrónica de barrido
Sil	sillimanita
STEM	microscopía electrónica de transmisión por barrido
Sud	sudoita
T	temperatura
Tlc	talco
Ttn	titanita
TEM	microscopía electrónica de transmisión
Vrm	vermiculita
\bar{x}	media aritmética

XRD	difracción de rayos X
XRF	fluorescencia de rayos X
σ	desviación estándar
Σ	sumatoria

Los símbolos de las fases minerales empleados en la redacción de este memoria de Tesis doctoral han sido los de Whitney y Evans (2010). Para la traducción de los términos de microscopía electrónica se ha seguido el glosario de Nieto y Rodríguez-Gallego (2000). De acuerdo con los mismos autores, por simplicidad, para las siglas correspondientes a técnicas instrumentales se ha optado por las abreviaturas en inglés debido a su extenso uso como acrónimos aceptados en la bibliografía.

A lo largo de la memoria se encontrarán los valores de temperatura y presión en unidades de grados centígrados ($^{\circ}\text{C}$) y kilobares (kbar), que si bien no pertenecen al Sistema Internacional (S.I.), sí son los más extendidos en este tipo de estudio.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

A mis hijas Jimena y Martina.

A las Dolores de mi vida:

María Dolores Ruiz Fernández, mi madre, y

María Dolores Ruiz Cruz. Mis heroínas.

A mis abuelos, y mi abuela Salvadora.

A los hombres de mi vida:

Mi padre, mi hermano y sobrinos.

Y a ti, Raúl.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

AGRADECIMIENTOS

Dos hijas, una empresa de conservas vegetales, un año como trabajadora del Excelentísimo Ayuntamiento de la Villa de Frigiliana y casi 10 años después de comenzar esta aventura, por fin me encuentro delante de estas líneas. Son varios los dichos populares que pueden definir este momento: “Nunca es tarde si la dicha es buena” o “Más vale tarde que nunca”.

Ha llegado el momento de traer al día de hoy todos esos recuerdos que han hecho posible que hoy me encuentre ante vosotros. Sois muchísimos los que habéis estado siempre ahí. Con estas líneas me gustaría expresar la enorme gratitud que siento hacia todas aquellas personas que me han enseñado, ayudado, apoyado, aconsejado y acompañado en este peregrinar.

En primer lugar y, de forma muy especial, quiero expresar mi gratitud a la Dra. María Dolores Ruiz Cruz. A ella le debo todo y le agradezco el estar siempre ahí. Aun recuerdo cuando en la redacción de mi TFM se encontraba de baja y me abrió las puertas de su casa para poder ayudarme en la elaboración de ese trabajo. Gracias por compartir tu tiempo conmigo, gracias por tu entusiasmo, paciencia, comprensión y dedicación.

Las dos segundas-primeras personas sin las cuales no hubiera sido posible este trabajo son mis directoras de Tesis, las doctoras M^a Isabel Abad Martínez y María J. Bentabol Manzanares. Ellas han cogido el timón de un barco que yo llevaba a la deriva. Gracias Isabel, por tu valentía en este último año que a tu lado ha sido magnífico. Siempre con un buen gesto, con una gran comprensión, con un saber estar, con una sonrisa que han hecho algo más llevadero este tramo final. A pesar de la distancia, has logrado engancharme. Gracias a María por su disposición, consejos, amabilidad y, como no, por su cariño; y sobretodo por confiar en mí. No puedo dejar pasar la oportunidad para agradecer a la familia de Isabel todo este tiempo que ella ha dejado de estar con ellos para dedicármelo a mí.

A mis compañeros de departamento Paco y Ángel por estar siempre disponibles y dispuestos. No puedo olvidarme del resto de becarios pre- y post-doctorales del Departamento de Ecología y Geología de la Universidad de Málaga, agradecerles que

compartan conmigo su espacio vital, que me permitan hablar horas por teléfono con mi directora de Tesis y que ante cualquier duda estén siempre ahí; gracias Alex por ayudarme con el ImageJ, gracias Kiko por ayudarme con las aves y gracias Coca por ponernos al día con los eventos universales. Agradecer a mis compañeros de aventura submarina mis últimas inmersiones en agua dulce, gracias por hacerme cargar con una botella de oxígeno hacia un verdadero paraíso y con tan agradable compañía. Gracias José, José Nieto, Jorge, Javi, Bea, Manu, Juan Antonio, María Jesús... porque sois magníficas personas y juntos formáis un equipo formidable; equipo al que también pertenece mi gran amigo, mi único e inigualable amigo Félix, que en realidad se llama Matías, Dr. Matías Mudarra. Gracias por todo, por dejar que te moleste, por tus figuras, por explicarme mil veces las Béticas (y las que te quedan), por contar siempre conmigo y no dejar que abandone este barco, gracias por confiar en mí. Aprovecho para agradecer a los doctores Bartolomé Andreo, Francisco Carrasco, Iñaki Vadillo Pérez y Pablo Jiménez el permitirme compartir el tiempo con sus becarios. Y aunque los haya dejado para el final no quiere decir que por ello sean menos importantes. De echo, en estos ocho meses han sido los más importantes para mi ya que han compartido muchas horas de ordenador conmigo y parte de esta aventura de redactar una tesis doctoral con fecha de caducidad, gracias a David y Manolo por ser mi club de la comedia particular al menos media hora al día. Y Gracias a Lucía que me ha permitido compartir con ella estos gratos momentos de sobremesa. Agradezco a Cristina Liñán y Concha Jiménez de Cisneros que cuenten conmigo para el geolodía y para sus arcillas.

Gracias a Laura de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Málaga por su rapidez con sus XRD; a Isabel, Alicia, María del Mar, Miguel Ángel, José y Jesús Montes, Conchi y Juan de Dios, técnicos del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, el permitirme pasar tanto tiempo con ellos y sus aparatos y ayudarme en todas estas técnicas; sin su guía en la toma de datos no hubiera podido obtener tantos resultados, muchos de ellos aún en el tintero. Aprovecho para agradecer a mis profesores de la asignatura de Técnicas Instrumentales el tiempo que dedicaron en instruirme con estas técnicas, los doctores Fernando Nieto, Antonio Sánchez y Nicolás Velilla. Han sido los créditos mejor

rentabilizados de la carrera. Gracias a Adrián, Esteban y Juan Luis del Centro Nacional de Microscopía de la Universidad Complutense de Madrid por las magníficas imágenes de TEM, lástima que solo pueda emplear los espectros. Y me dejo para el final a uno de los principales culpables (hay algunos más) de que hoy esté aquí, gracias al Dr. Fernando Gervilla por abrirme la puerta a este mundo.

Agradezco al doctor Carlos Sanz de Galdeano su viaje al Rif y que tenga una enorme paciencia cada vez que le llamo para hablar de lo mismo, el contexto geológico y de lo que nos une. Ante cualquier duda siempre está ahí.

No puedo perder la oportunidad de agradecer a mis compañeros de carrera de Granada el que me hayan permitido compartir con ellos seis años de mi juventud. Gracias Ñaño, Baloo, Carmen B y A, Mónica, Leo, Antonio, Kike, Jorge, Luisa, Silvia, Maria, José, Maribel, Paloma, Herminia, Ángel... Gracias por ayudarme con los apuntes, con los estudios, con el campo, con las copas, con la fiesta, con el baile... y vamos a dejarlo aquí que luego todo se sabe.

Y como no, agradecer a mis amigas de la infancia y del pueblo (Sonia, Silvia, María Jesús, Mari Carmen, mi prima Maru, Marquilla, Lucia, Pili, Nuria, Sonia Torres, Maria Isabel, Inma...) todos los años que llevamos juntos, por aguantarme a mi y a mi mundo. Ellas, junto a Raúl, mis padres, hermano, y ahora mis hijas y sobrinos, y el resto de mi familia han sido los responsables de la vida tan feliz y tan llena de alegrías que me ha tocado vivir. Gracias Raúl por los últimos 23 años de tu vida, gracias por compartirla conmigo, gracias por tanta felicidad. Aprovecho para agradecer a mi hermano el quedarse con mis padres en el pueblo. No es fácil hacer la maleta con 17 años y dejarlos a ellos atrás, pero el saber que tú siempre estarás con ellos es la mejor de las tranquilidades. Agradecer a mi tita Pura que haya empezado a trotar de vieja, y a mi madre que nunca haya dejado de hacerlo, gracias por todo tu amor. Gracias a mi padre por todo su trabajo, esfuerzo y amor. Gracias a mi tito Trivi que siempre me consienta. Gracias tit@s por quererme tanto. A mi tata agradecerle que siempre se acuerde de mí, a pesar de la distancia que nos separa. Y a las “oyes” de mi madre que siempre lleguen a mi casa para llevarse a mi madre de paseo o de fiesta. A aquellos amigos de mis padres que por circunstancias de la vida ya no están, Pepe, Antonio, José Manuel, Rosario, Manolo,... gracias por haber compartido vuestras vidas con nosotros.

Gracias a mis primos mayores y menores por siempre estar ahí, no haberme hecho muchas trastadas y aguantar las mías.

Y antes de finalizar, deciros que si no veis vuestro nombre escrito en estas líneas, pero en algún momento hemos coexistido en el mismo plano espacial y temporal, ten por seguro, que aunque ahora no te tenga en mis pensamientos siempre estarás en mi corazón. Gracias.

Para acabar la autora de esta Tesis doctoral quiere agradecer a los doctores Juan Jiménez Millán y Antonio Sánchez Navas, como revisores externos de la Tesis, las sugerencias y comentarios que sin duda alguna han contribuido a mejorar notablemente este trabajo, así como a los que con motivo de la publicación de parte de los resultados que aquí se presentan me han hecho aprender a partir de sus sugerencias y aportaciones siempre valiosas. Es el caso de A. Álvarez-Valero, J.A. Novák, A. Baronnet, T. Feininger, L. Gaggero, T. Kogure, R.F. Martin y P. Patrier.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

INDICE

RESUMEN	I
ABSTRACT	VII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Introducción	1
1.2. Objetivos	4
1.3. Estructura de la Tesis	5
2. CONTEXTO GEOLÓGICO	7
2.1. Rasgos generales del Orógeno Bético-Rifeño	7
2.1.1. La Zona Interna	8
2.1.2. El Dominio de los Flyschs	8
2.1.3. La Zona Externa	9
2.2. La Zona Interna de la Cordillera del Rif	9
2.2.1. El Complejo Sébtide	9
2.2.2. Las Unidades de Federico	12
2.2.3. El Complejo Gomáride	12
2.3. Área de estudio	14
3. METODOLOGÍA	15
3.1. Muestreo y trabajo de campo	15
3.2. Preparación de las muestras	15
3.3. Difracción de rayos X	18
3.3.1. Obtención y utilización de los diagramas de polvo	18
a) Diagramas de polvo desorientado de roca total	18
b) Diagramas de polvo desorientado de la fracción limo (2-20 μm) y de la fracción arcilla ($<2 \mu\text{m}$)	19
3.3.2. Utilización de los agregados orientados	19
3.4. Fluorescencia de rayos X	22
3.5. Microscopía óptica de luz transmitida	23
3.6. Microscopía electrónica de barrido	23
3.7. Microsonda electrónica	24
3.8. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	25

4. RESULTADOS **29**

4.1. Caracterización diagenética y metamórfica de grado bajo en el Complejo Gomáride y Unidades de Federico **29**

4.1.1. Introducción	29
4.1.2. Muestras	30
4.1.3. Asociación mineralógica	30
a) Complejo Gomáride	30
b) Unidades de Federico	32
4.1.4. Petrografía	36
a) Conglomerados	36
b) Areniscas	39
c) Filitas, esquistos y venas sinfoliares	46
4.1.5. Composición química de las muestras	52
4.1.6. Parámetros cristalográficos de las micas	60
a) Índice de Kübler	60
b) Politipo de las micas blancas potásicas	60
c) Parámetro <i>b</i> de la celdilla unidad de las micas blancas potásicas	62
4.1.7. Caracterización química de los filosilicatos	64
4.1.7.1. Micas blancas del Complejo Gomáride y la Unidad de Tizgarín	64
4.1.7.2. Micas blancas potásicas de la Unidad de Boquete de Anyera y de la Unidad de Beni Mezala	67
4.1.7.3. Micas blancas intermedias, paragonitas y margaritas	78
4.1.7.4. Cloritas	80
4.1.8. Datos de HR-TEM	85
4.1.9. Discusión	98
a) Asociaciones y procesos minerales en la zona de estudio	99
b) Evolución progradada a partir de parámetros cristaloquímicos	101
c) Paragénesis minerales y datos químicos en la estimación de las condiciones diagenético-metamórficas	103
4.1.10. Conclusiones	106

4.2. La illitización de la dickita: evolución química y estructural de la illita en condiciones diagenético-metamórficas **107**

4.2.1. Introducción	107
4.2.2. Muestras	108
4.2.3. Resultados	109
a) Petrografía y datos de XRD	109

b)	Datos de SEM	110
c)	Datos de TEM/AEM	115
4.2.4.	Discusión	116
a)	La secuencia diagenético-metamórfica	116
b)	Características cristalquímicas de la mica blanca	121
c)	Mecanismo de formación	122
4.2.5.	Conclusiones	123
4.3.	Pumpellyita y minerales coexistentes en metapelitas y venas de las Unidades de Federico	125
4.3.1	Introducción	125
4.3.2	Muestreo y metodología	126
4.3.3	Resultados	127
a)	Resultados del estudio petrográfico	127
b)	Composición química de los minerales	133
4.3.4	Discusión	140
a)	Estimaciones de <i>P-T</i> a partir de asociaciones minerales en filitas sin pumpellyita	141
b)	Estimaciones de <i>P-T</i> a partir de asociaciones minerales en venas y filitas con pumpellyita	141
c)	Estimaciones de <i>P-T</i> a partir de asociaciones minerales en venas con cianita	143
d)	Relaciones entre las composiciones de roca total, composiciones minerales y paragénesis minerales	145
e)	La importancia de la asociación pumpellyita-actinolita en las Unidades de Federico	146
4.3.5	Conclusiones	148
4.4.	Cambios estructurales y químicos de la sudoita producidos por deformación	
4.4.1.	Introducción	149
4.4.2.	Muestras	150
4.4.3.	Resultados	151
a)	Petrografía	151
b)	Datos de XRD	153
c)	Datos de SEM	153
d)	Datos de TEM	157
e)	Datos AEM	163
4.4.4.	Discusión	165
a)	Características de la deformación y cambios composicionales	165

b) Historia Tectono-metamórfica	167
4.4.5. Conclusiones	168
5. CONCLUSIONES	169
6. REFERENCIAS	173
APÉNDICE I. LOCALIZACIÓN DE LAS MUESTRAS Y ENSAYOS	193
APÉNDICE II. ÍNDICE DE TABLAS	195
APÉNDICE III. ÍNDICE DE FIGURAS	201



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Procesos diagenéticos y metamórficos en rocas clásticas de la Zona Interna septentrional de la Cordillera del Rif (Marruecos)

RESUMEN

En esta memoria se presentan los resultados del estudio de las rocas clásticas permo-triásicas del Complejo Gomáride y de las Unidades de Federico (unidades de transición entre el Complejo Gomáride y el Sébtide) en la Cordillera del Rif (norte de Marruecos). Esta secuencia aflora en dos ventanas tectónicas de aproximadamente 25 km², un área muy reducida, donde se apilan tectónicamente seis unidades de una potencia cada una de ellas de 1 a 2 km. La misma ha experimentado, a lo largo de su historia geológica, unas condiciones de diagénesis-metamorfismo de grado muy bajo (<300 °C) en contexto geodinámico de colisión continental. La ausencia de una rejilla petrogenética basada en equilibrios de asociaciones minerales para estas temperaturas tan bajas lleva a considerar otros aspectos como la evolución de series minerales o los parámetros cristaloquímicos y la composición química de micas blancas, cloritas y otros filosilicatos que constituyen estas rocas, así como las relaciones texturales, con el objeto de profundizar en el conocimiento del ambiente (régimen de presiones y temperaturas) en el que se generaron. El estudio se ha centrado prioritariamente en las micas blancas potásicas, porque además de ser abundantes, están presentes en todas las muestras y son sensibles a los cambios de las condiciones de presión y temperatura del medio. En el transcurso de esta investigación han sobrevenido otras cuestiones tales como la presencia de pumpellyita en metapelitas y venas sinfoliares o la alteración de la sudoita, que han dado lugar a otras secciones en el capítulo de resultados donde las micas blancas pierden su protagonismo.

Las técnicas analíticas empleadas para la obtención de los datos que se presentan en esta memoria han sido la microscopía óptica de luz transmitida para la caracterización mineralógica y textural de las muestras, salvo en el caso de las de grano más fino; difracción de rayos X de polvo para la estimación mineralógica cualitativa y semi-cuantitativa así como la determinación de politipos y parámetros cristaloquímicos (KI, *b*) en micas; espectrometría de fluorescencia de rayos X, para determinar los componentes químicos mayoritarios de roca total y la microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y microsonda electrónica para caracterizar la composición

química de los minerales de la arcilla y otros silicatos y el estudio a escala micrométrica y nanométrica de las relaciones texturales entre ellos.

A continuación, se presentan sintéticamente los principales resultados obtenidos en esta memoria de acuerdo con la división del capítulo 4 en cuatro secciones:

Caracterización diagenética y metamórfica de grado bajo en el Complejo Gomáride y Unidades de Federico

En las unidades gomárides, unidades menos profundas de la secuencia tectónica estudiada, el contenido en filosilicatos se caracteriza por la presencia de illita, caolinita y cantidades menores de clorita. Al aumentar la profundidad, en lugar de caolinita se ha identificado dickita y la illita se enriquece en Na. El paso a las Unidades de Federico viene caracterizado por la aparición de pirofilita. La asociación de filosilicatos en la Unidad de Federico superior (Tizgarín) consiste en illita, illita Na-K, sudoita y pirofilita. En ambos casos (Complejo Gomáride y Unidad de Tizgarín), la mayor parte de la mica creció a partir de minerales del grupo de la caolinita. En las unidades de Federico más profundas (Boquete de Anyera y Beni Mezala), la asociación de filosilicatos incluye mica blanca potásica, clorita y cantidades menores de paragonita, mica blanca con composiciones intermedias y pirofilita. Ocasionalmente, aparecen paragénesis con talco y vermiculita. Además, se han identificado otras asociaciones distintas en filitas y venas que incluyen pumpellyita o cianita.

En conjunto, el Índice de Kübler (KI) de las micas blancas potásicas disminuye con la profundidad de la secuencia (desde 1.50 a 0.21 $\Delta^{\circ}2\theta$), mostrando una evolución clara desde la diagénesis (unidades gomárides) hasta la epizona (unidades profundas de Federico). El politipo de mica más abundante en toda la secuencia es el $2M_1$. No obstante, este politipo coexiste con el politipo $1M$ en las unidades gomárides y con el politipo $3T$, en las unidades profundas de Federico (Boquete de Anyera y Beni Mezala). La presencia del politipo $3T$ viene acompañada por el desdoblamiento de la reflexión 060 de la mica blanca potásica, indicando la presencia de dos poblaciones de mica blanca. El valor medio del parámetro b (9.002 Å) de la mica blanca potásica de las unidades gomárides y de la Unidad de Tizgarín corresponde al límite de las facies de presión baja e intermedia de Guidotti y Sassi (1986), mientras que los valores medios del parámetro b (9.012 Å y 9.046 Å) de las dos poblaciones de micas blancas potásicas de las unidades más profundas corresponden a las facies de presión intermedia y al límite de intermedia-alta presión.

El contenido fengítico de la mica blanca potásica muestra una buena correlación con el parámetro b sólo en las unidades gomárides y la unidad de Federico superior, donde aparece una sola población de mica con valores medios de $Si = 3.17 \text{ apfu}$ y $Fe+Mg = 0.13 \text{ apfu}$. En la

unidad de Boquete de Anyera se han podido identificar dos poblaciones de micas blancas potásicas con valores medios de $\text{Si} = 3.13$ y 3.21 apfu y $\text{Fe}+\text{Mg} = 0.24$ y 0.43 apfu . Por el contrario, en las unidades más profundas (unidades de Beni Mezala), para cada asociación mineral se ha identificado una población de mica blanca potásica con parámetros químicos variables.

Las características litológicas, las asociaciones minerales y los parámetros cristaloquímicos de las micas blancas indican que la Unidad de Tizgarín es más afín a las unidades del Complejo Gomáride que a las unidades de Federico subyacentes. Las condiciones metamórficas determinadas a partir de la asociación mineralógica y, especialmente, de las características cristaloquímicas de las micas blancas potásicas (contenido fengítico, Kl , parámetro b) y del contenido en Si de las cloritas, evolucionan en las unidades intermedias desde unas condiciones P - T de 1-1.5 kbar y $\sim 140^\circ\text{C}$ en las unidades más altas a 3-5.5 kbar y $\sim 400^\circ\text{C}$ en las unidades más profundas.

La illitización de la dickita: evolución química y estructural de la illita en condiciones diagenético-metamórficas

La illitización de la dickita se observa habitualmente en condiciones de diagénesis a metamorfismo de grado bajo en las rocas triásicas de la Cordillera Bética-Rifeña. El estudio de estas rocas, tres procedentes de las unidades intermedias de la Bética (Sierra Arana) y otras tres del Gomáride y de la unidad superior de Federico del Rif (área de Ceuta-Castillejos), mediante difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión/microanálisis ha permitido llevar a cabo una caracterización del proceso de illitización hasta la escala nanométrica. El estudio ha revelado que la dickita es una fase diagenética bien ordenada que aparece rellenando la porosidad secundaria en areniscas y conglomerados. En muestras diagenéticas, la transformación de dickita a illita genera cristales finos de mica de politipo $1M$ predominantemente, con la ocupación interlamilar incompleta, una variabilidad química amplia y contenidos bajos de Na . En condiciones típicas de la anquizona débil, el proceso de illitización es más avanzado y la illita potásica (politipo $2M_1$) se encuentra, en ocasiones, intercrecida con mica blanca sodo-potásica (politipo $1M$). Las illitas coexisten con cantidades menores de dickita y sudoita. En condiciones de anquizona intensa sólo persisten restos de dickita, mientras que la pirofilita coexiste con illita/moscovita $2M_1$, lo que indica una aproximación al equilibrio.

La alteración de dickita a illita y sudoita se produce principalmente a lo largo de las capas de dickita dando lugar progresivamente a paquetes más grandes de mica blanca $1M$ y $2M_1$. La alteración de dickita a pirofilita avanza paralelamente y transversalmente a las capas de dickita. La entrada de cantidades apreciables de Na en la estructura de la illita parece no

dependen de la composición de la roca sino de las condiciones metamórficas, es decir, de la temperatura. La transformación de dickita en mica blanca Na-K es una alternativa y, probablemente, una forma común no descrita previamente, para formar micas con Na en rocas de granulometría gruesa pobres en esmectita.

Pumpellyita y minerales coexistentes en metapelitas y venas de las Unidades de Federico

En filitas y venas sinfoliadas de la secuencia permo-triásica de la Unidad Beni Mezala (la más profunda de las Unidades de Federico) se ha identificado pumpellyita en distintos microdominios formando parte de dos asociaciones distintas: 1) pumpellyita-actinolita-epidota y 2) pumpellyita-moscovita-epidota. Esta última asociación mineral se ha descrito sólo en las filitas. La clorita rara vez aparece en estos materiales, mientras que la vermiculita es, sin embargo, abundante. Las características químicas de los minerales analizados son típicas de condiciones de baja presión, con epidotas ricas en Fe, actinolita con contenidos en Na y Al muy bajos y la mica blanca con un contenido medio de Si de 3.15 *apfu*. Las asociaciones de las rocas que contienen pumpellyita indican presiones de ~ 2 kbar y temperaturas de ~ 250 °C, lo que es coherente con las estimaciones deducidas de los parámetros cristaloquímicos de la mica blanca y la clorita de las filitas que no contienen pumpellyita. Sin embargo, las condiciones de *P-T* máximas alcanzadas fueron de aproximadamente 5 kbar y 400 °C, tal y como se deduce de la presencia de cianita en venas de la misma zona. El estudio ha permitido definir dos poblaciones diferentes de pumpellyitas: 1) una población rica en Fe, que coexiste con actinolita, y 2) una población rica en Al, presente en rocas o microdominios libres de actinolita. Se concluye que las asociaciones minerales y las composiciones de las fases fueron controladas principalmente por la cinética de las reacciones y por las variaciones de composición a escala micrométrica.

Cambios estructurales y químicos de la sudoita producidos por deformación

Los filosilicatos naturales sometidos a esfuerzos, experimentan modificaciones estructurales y químicas. En concreto, se ha llevado a cabo un estudio de detalle de la deformación progresiva de clorita (sudoita) presente en venas ricas en cuarzo de los esquistos claros de la Zona Interna de la Cordillera del Rif. El estudio mediante microscopía electrónica de barrido y transmisión ha permitido identificar distintos rasgos texturales promovidos por la deformación. A escala nanométrica, las cloritas presentan pliegues tipo *kink*, en *chevron* y fracturas. Las muestras también contienen granos no deformados tardíos que sellan las

fracturas o crecen perpendicularmente a los esfuerzos compresivos por adición de planos reticulares (001). Los cambios estructurales inducidos por deformación, que representan un mecanismo de acomodación al esfuerzo compresivo, consisten principalmente en separaciones basales asociadas al reemplazamiento ordenado de capas de brucita por capas hidratadas, lo que da lugar a microdominios irregulares de interestratificados clorita-vermiculita y sudoita. Los cambios estructurales se acompañan, por tanto, también de pequeños cambios químicos que llevan de una clorita di, trioctaédrica (sudoita) a fases con un carácter más trioctaédrico (interestratificados clorita-vermiculita). La reacción de hidratación debió ocurrir a lo largo de un reemplazamiento topotáctico de los granos de sudoitas preexistentes. Probablemente, durante la última etapa de exhumación del Orógeno Bético-Rifeño y, en condiciones de baja temperatura, la sudoita se alteró en parte dando lugar a caolinita retrógrada y, en menor medida, óxidos de Fe, que se han identificado formando intercrecimientos paralelos con los granos no deformados de interestratificados clorita-vermiculita.

Diagenetic and metamorphic processes in clastic rocks of the northern Internal Zone of the Rif Mountain Range (Morocco)

ABSTRACT

In this work, it is investigated the variation of chemical composition and textural features of the phyllosilicates occurring in clastic rocks (conglomerates, sandstones and metapelites) from Permo-Triassic sequences of the Ghomaride Complex and the Federico Units (Rif Mountain Range, North of Morocco). The studied sequence outcrop in two tectonic windows of approximately 25 km², a very small area where there are stacked tectonically up 6 units, with 1 to 2 km thick, each one of them. The diagenesis-to-metamorphism transition (<300 °C) is well developed in these permo-triassic sequences, under continental collision geodynamic context. The absence of a petrogenetic grid based on mineral equilibria for these temperatures leads us to consider other aspects related to the sequences of transformations of phyllosilicate minerals, as the evolution of mineral series, or the evolution of the crystallographic parameters and chemical composition of potassic white micas, chlorites and other phyllosilicates to determine pressures and temperatures conditions experienced by these rocks. This work is mainly focused on the study of potassic white micas, very abundant in these rocks, because they are sensitive to changes of pressure-temperature conditions. In addition to the studies on the white mica, other aspects of this research, such as the occurrence of pumpellyite in metapelites and veins or the alteration of sudoite, have provided interesting results, which have given rise to other important sections of the doctoral thesis.

Analytical techniques used to obtain the data presented in this report were transmission light microscopy for the textural and mineralogical characterization, X-ray powder diffractometry, for qualitative and semi-quantitative mineral composition; X-ray fluorescence spectrometry for whole rock analysis of major elements and scanning electron microscopy, high resolution transmission microscopy and electronic microprobe to determine chemical compositions of clay minerals and their microtextural relations.

The main results obtained in this report are summarized below according to the division of chapter 4 into four sections:

Diagenetic and very low grade metamorphic characterization of the Ghomaride Complex and the Federico Units

The aim of this study is to estimate the pressures and temperatures conditions of incipient metamorphism of clastic rocks in the passage from the Ghomaride Complex to the Sebti Complex in the Rif range using clay mineral data, and in particular, on the basis of a detailed crystallochemical characterization of the white micas. In addition, the mineral assemblages, textural features, and chemical composition of the clastic (conglomerates, sandstones and metapelites) rocks must be used for that purpose.

In the Ghomaride units, the shallower units in the studied tectonic window, the clay minerals association consists mainly of illite, kaolinite and minor chlorite. Kaolinite is replaced by dickite with (tectonic) depth and illite also increases its Na content. Transition to the upper Federico Units (Tizgarin) is characterized by the appearance of pyrophyllite. In this case, phyllosilicate mineral assemblage consists of illite, Na-K intermediate mica, sudoite and pyrophyllite. Most of the authigenic white micas is formed from the kaolin minerals both in the Ghomaride Complex and Tizgarin Unit. In the underlying tectonic units (Boquete de Anyera and Beni Mezala units), the phyllosilicate assemblage includes muscovite, chlorite and minor paragonite, intermediate micas and pyrophyllite. Occasionally, talc and vermiculite- bearing assemblages locally occur. In the deepest unit, the mineral assemblages contain also pumpellyite or kyanite.

As a whole, the KI (Kübler Index) of the potassic white mica decreases with depth (from 1.50 to 0.21 $^{\circ}\Delta 2\theta$) showing a clear evolution from the diagenetic conditions (ghomaride units) to the epizone (deep Federico units). The dominant white mica polytype is $2M_1$ through the complete sequence. Nevertheless, it coexists with the polytype $1M$ in the upper tectonic slices and with the polytype $3T$ in the deepest ones (Boquete de Anyera y Beni Mezala). The presence of the polytype $3T$ is accompanied by splitting of the 060 mica reflection, indicating the presence of two populations of potassic white mica. The mean b value (9.002 Å) of potassic white mica from Ghomaride and Tizgarin units corresponds to the boundary between low- and intermediate pressure facies series of Guidotti and Sassi (1986). The mean b values (9.012 Å y 9.046 Å) of the two populations of potassic white mica of the deeper units corresponds to the intermediate and boundaries intermediate-high pressure facies series of Guidotti and Sassi (1986).

The phengitic content of potassic white mica shows a good correlation with the b -cell parameter in Ghomaride Complex and upper Federico Unit, where a single population of potassic white mica with mean Si= 3.17 *apfu* and Fe+Mg =0.13 *apfu* was determined. Two potassic white mica populations with mean Si= 3.13 and 3.21 *apfu* and Fe+Mg= 0.24 and 0.43 *apfu* were identified in the Boquete de Anyera Unit. In contrast, in the deepest units (Beni

Mezala units) a single population of potassic white mica was identified, with variable composition, according to each mineral assemblage.

This study shows that Tizgarin Unit consist of rocks of Ghomaride affinities on the basis of lithology, mineral assemblages and crystallochemical parameters of the potassic white micas. The metamorphic conditions, deduced from mineral assemblages and crystal chemistry of the potassic white micas (Kl, *b* parameter and phengitic content), evolved from 1-1.5 kbar and ~140 °C in the uppermost unit to 3-5.5 kbar and ~400 °C in the deepest one.

The illitization of dickite: chemical and structural evolution of illite from diagenetic to metamorphic conditions

The illitization of dickite is commonly observed at diagenetic to low-grade metamorphic conditions in Triassic rocks from the Betic-Rif Cordillera. Three samples from the Intermediate Units from Betic Cordillera (Arana Mountain Range) and, the other three, from Ghomaride Complex and Federico Units (Ceuta-Castillejos area) have been studied by X-ray diffraction and by scanning and transmission/analytical electron microscopy. Dickite is a well-ordered diagenetic phase that occurs filling the secondary porosity in sandstones and conglomerates. In diagenetic samples, the alteration of dickite to illite produces thin $1M$ mica crystals with incomplete interlayer occupancy (illite), wide chemical variability, and low Na contents. Under low anchizonal conditions, the illitization process is more advanced and $2M_1$ K-illite coexists with minor dickite, sudoite, and $1M$ intermediate Na-K-illite. At higher anchizonal conditions only relics of dickite persist, whereas pyrophyllite coexists with $2M_1$ illite/muscovite with K-rich composition, indicating an approach to equilibrium.

Alteration of dickite to illite and sudoite mainly progresses along the dickite layers and produces progressively larger packets of $1M$ and $2M_1$ white mica. Alteration of dickite to pyrophyllite advances parallel and transverse to the dickite layers. The entry of appreciable amounts of Na into the illite structure seems to depend not on the rock composition but on the metamorphic conditions, *i.e.*, temperature. The dickite to Na-K white mica transformation is an alternative and probably common way, not previously described, for forming Na-bearing mica in coarse-grained smectite-poor rocks.

Pumpellyite and coexisting minerals in metapelites and veins from the Federico Units

Pumpellyite has been found for the first time in phyllites and synfolial veins of Permo-Triassic units from the Beni Mezala Unit (Internal Zone of the Rif belt, Northern Morocco). Two

main assemblages were identified in different microdomains: 1) pumpellyite-actinolite-epidote and 2) pumpellyite-muscovite-epidote. Only the second assemblage was identified in phyllites. Chlorite rarely occurs in these rocks, whereas vermiculite is abundant. Epidote is Fe-rich; actinolite contains very low Na and Al, and white mica has an average mean Si content of 3.15 *apfu*, all these characteristics being typical of low-pressure conditions. Assemblages in pumpellyite-bearing rocks indicate pressures of ~2 kbar and temperatures of ~250 °C, in agreement with the estimations from crystal-chemical parameters of white mica and chlorite from the enclosing pumpellyite-free phyllites. Nevertheless, peak conditions reached ca. 5 kbar and 400 °C, as indicated by kyanite-bearing veins from the same area. Two compositionally different populations of pumpellyite occur: 1) a Fe-rich population, coexisting with actinolite, and 2) an Al-rich population, present in actinolite-free rocks or microdomains. The mineral assemblages and phase compositions were thus mainly controlled by both reaction kinetics and microdomainal variations in composition.

Structural and chemical modifications in sudoite induced by stress

Natural phyllosilicates under stress, experience structural and chemical deformations. In particular, a detailed study of the progressive deformation of chlorite (sudoite) present in quartz-rich veins from the Internal Zone of the Rif range (Morocco) has been carried out. The study by scanning and transmission electron microscopy has allowed to identify different textural features promoted by the deformation. A nanometer scale, signs of chlorite deformation included kinks, chevron-like folds, and fractures. The samples also contain later, undeformed grains, which sealed the fractures or grew with (001) perpendicular to the compressive stress. Deformation-induced structural changes consist mainly of basal cleavages associated with ordered replacement of brucite sheets by hydrated layers, thus leading to irregular microdomains of mixed-layer chlorite-vermiculite and sudoite. Such structural modifications represent a mechanism for accommodating the compressive stress. Structural changes were accompanied by minor chemical ones, which lead from di,triocahedral chlorite (sudoite) to phases with a more triocahedral character (mixed-layer chlorite-vermiculite). The hydration reaction occurred throughout a topotactic replacement of the pre-existing sudoite grains. Probably, during the last stage of exhumation of the Betic-Rif Orogen, under conditions of low temperature, the sudoite was partially altered giving rise to retrograde kaolinite and minor Fe-oxide, which have been identified forming parallel intergrowths with the undeformed grains of chlorite:vermiculite mixed-layer.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

1.1. Introducción

En las últimas décadas, los estudios regionales basados en la mineralogía de arcillas en relación con la transición diagénesis-metamorfismo de grado muy bajo, han contribuido al desarrollo de métodos que han permitido establecer el proceso y las condiciones de presión y temperatura (P - T) alcanzadas en rocas clásticas (pelitas, areniscas y conglomerados) y sus equivalentes metamórficos (filitas y cuarcitas).

El estudio del conjunto de procesos y condiciones P - T que transforman una roca sedimentaria detrítica en una roca metamórfica se ha basado clásicamente en tres tipos de criterios: 1) evolución de las asociaciones minerales, 2) evolución de los parámetros minerales y químicos de micas blancas y cloritas y 3) caracterización de la madurez térmica de la materia orgánica coalificada mediante la Reflectancia de la Vitrinita.

En rocas pelíticas o de origen clástico-fino, en condiciones de diagénesis a metamorfismo de grado muy bajo se han observado repetidamente determinadas series de reacción de filosilicatos, que son indicativas del estado del progreso de la reacción, cuyo principal control es cinético (Essene y Peacor, 1995). Según Árkai (2002) las dos secuencias de minerales más observadas en esta progresión son: 1) esmectita dioctaédrica \rightarrow interestratificados illita/esmectita \rightarrow illita \rightarrow mica blanca potásica y 2) esmectita trioctaédrica (o vermiculita) \rightarrow interestratificado clorita/esmectita o clorita/vermiculita irregular e interestratificados regulares (corrensita) \rightarrow clorita. Las series progradas mencionadas anteriormente se caracterizan por los siguientes cambios estructurales o cristaloquímicos: 1) disminución del contenido en agua de las capas interestratificadas, 2) aumento del orden de interestratificación en las series di- y trioctaédricas, 3) aumento del tamaño medio de los cristales de illita y clorita, 4) disminución de las imperfecciones de la red cristalina de illitas y cloritas, 5) cambios progresivos en el tipo de politipo de la illita y la moscovita según la secuencia $1M_d \rightarrow 1M \rightarrow 2M_1$ y 6) en el caso de la clorita, el politipo de baja temperatura es el Ib y bajo condiciones de grado metamórfico mayor el politipo estable es el IIb. Si bien, aunque estas son las secuencias de reacción de filosilicatos más estudiadas, no son las únicas, otra serie dioctaédrica es la que a partir de la caolinita acaba generando como producto final pirofilita (Frey, 1987; Bucher y Frey, 1994; Ruiz Cruz, 2007; y sus referencias), que, aunque no es muy común en rocas metapelíticas por ser la presencia de los minerales de la caolinita bastante escasa sí que es más frecuente en areniscas y conglomerados (p. ej. en Ruiz Cruz y Andreo, 1996).

En relación a la evolución de los parámetros minerales y químicos de los filosilicatos cabe destacar el Índice de Kübler (Kübler Index, KI; Kübler, 1968), el parámetro b de la celdilla unidad de las micas blancas potásicas, el contenido celadonítico de estas y el contenido de Si de las cloritas. El KI, que es la medida a mitad de altura de la anchura del pico a 10 Å de la illita, es un parámetro que depende, en buena medida, de la temperatura y que se utiliza para definir la anquizona, una zona de transición del metamorfismo de grado muy bajo entre la diagénesis y la epizona (Kisch, 1983). El parámetro b de las micas blancas potásicas es un parámetro que en un principio se estableció para estimar la composición química de las micas blancas potásicas (Grim *et al.*, 1951; Radoslovich, 1962; Radoslovich y Norrish, 1962; Cipriani *et al.*, 1968) y que, poco después, se empezó a emplear para establecer semicuantitativamente el régimen de presiones bajo el que habían crecido estas micas (Cipriani *et al.*, 1968; Sassi, 1972; Sassi y Scolari, 1974; Guidotti y Sassi, 1976; Guidotti y Sassi, 1986) ya que el contenido celadonítico de la mica es un parámetro dependiente de la P , tal y como pusieron de manifiesto Ernst (1963), Velde (1965, 1967, 1980) y Massonne y Schreyer (1987). Por otro lado, existe una relación entre el contenido en Al^{IV} de la clorita con la temperatura, de la que se tienen numerosas calibraciones empíricas (Cathelineau y Nieva, 1985; Cathelineau, 1988; Jowett, 1991) ampliamente empleadas para la estimación de la temperatura en la transición diagénesis-metamorfismo de bajo grado, aunque criticadas por algunos (Hillier y Velde, 1991; de Caritat *et al.*, 1993; López-Munguira *et al.*, 2002; Bourdelle *et al.*, 2013;) y de cuestionable reputación (Vidal *et al.*, 2006).

Respecto a la cristalinidad de la illita (KI), en el pasado se produjeron variaciones considerables en los valores obtenidos por distintos laboratorios para las mismas muestras, ya que este parámetro es fuertemente dependiente de las diferencias en la configuración del difractómetro de rayos X (X-Ray Diffraction, XRD) (Blenkinsop, 1988; Kisch, 1990) y del modo de preparación de las muestras (Kisch, 1991; Krumm y Buggisch, 1991). Posteriormente, Warr y Rice (1994) propusieron una escala internacional de estandarización, la “Crystallinity Index Standard” (CIS), que se convirtió en el método de estandarización del KI más empleado. Sin embargo, a pesar del éxito del enfoque CIS, en la estandarización de datos numéricos entre laboratorios el estudio no reprodujo con éxito la escala original de medición de Kübler (1968) que se utilizó para definir la anquizona (Brime, 1999; Kisch *et al.*, 2004; Ferreiro Mählmann y Frey, 2012). Finalmente, estas diferencias se revisaron en la mesa redonda que tuvo lugar en la Mid-European Clay Conference de 2014 (Dresde) con el reajuste de los límites de anquizona para el método CIS a $0.52\text{-}0.32\text{ } \Delta^{\circ}2\theta$ (Warr y Ferreiro Mählmann, 2015). El valor del KI está directamente relacionado con el progreso de la reacción de los filosilicatos dioctaédricos en rocas metamórficas de grado bajo y representa un estado controlado por factores cinéticos. Algunos de los factores cinéticos más relevantes que deben ser tenidos en cuenta en el control del progreso de la reacción son la actividad de fluidos (razón fluido/roca), la energía térmica, la deformación asociada al enterramiento y a la tectónica y el tiempo, además de, por supuesto,

las variables P , T y composición. Essene y Peacor (1995) señalaron que donde estas variables geológicas son aproximadamente iguales, debe de haber una estrecha correlación entre el progreso de la reacción (medido mediante el KI, por ejemplo) y el grado metamórfico (temperatura). No obstante, estas correlaciones deben ser tomadas en cuenta con mucha cautela ya que no existe un verdadero equilibrio.

En relación al parámetro b de la mica blanca, existen numerosos factores que pueden modificarlo notablemente o dificultar su determinación y, por tanto, la estimación de la P . Algunos de estos factores son: 1) variación en la composición de la roca total (Sassi y Scolari, 1974; Guidotti y Sassi, 1976; 1986; 1998; 2002; Kisch *et al.*, 2006), 2) presencia, especialmente en rocas de bajo grado, de interestratificados de illita y esmectita (I/S) y/o micas detríticas (Padan *et al.*, 1982), 3) la temperatura (Sassi, 1972; Sassi y Scolari, 1974; Guidotti y Sassi, 1976; Padan *et al.*, 1982), 4) la re-equilibración incompleta de la mica durante un evento metamórfico de alta presión y/o durante un evento metamórfico tardío o retrógrado (Theye *et al.*, 1992; Agard *et al.*, 2001; Kisch y Tilden, 2004; Kisch *et al.*, 2006), 5) las relaciones $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$ y $\text{Na}/(\text{Na} + \text{K})$ (Guidotti, 1984) y 6) la presencia de otros filosilicatos, politipos de mica o minerales que muestren reflexiones en la zona de las reflexiones 060 de la mica blanca y que, por tanto, puedan solaparse con esta (Rieder *et al.*, 1992; Wang *et al.*, 1996).

En cualquier caso, los filosilicatos son sensibles a los cambios en las condiciones del medio, indicadores petrogenéticos potenciales e indicadores del progreso de la reacción, por lo que su estudio resulta imprescindible a la hora de determinar la evolución de las rocas clásticas en ambientes diagenético-metamórficos. Por eso, los criterios mineralógicos, químicos y estructurales descritos en los párrafos anteriores han sido aplicados ampliamente para analizar la evolución de las rocas clásticas en estos ambientes (p.ej. en Bauluz *et al.*, 1998; Nieto, 2002; Abad *et al.*, 2003; Lázaro *et al.*, 2003; Ruiz Cruz *et al.*, 2005; Ruiz Cruz *et al.*, 2006; Ruiz Cruz y Sanz de Galdeano, 2010; por citar algunos trabajos).

Esta memoria se centra en el estudio y caracterización de las rocas clásticas permo-triásicas del Complejo Gomáride y de las Unidades de Federico en la Cordillera del Rif (norte de África) equivalentes al Complejo Maláguide y las Unidades Intermedias de la Zona Interna de la Cordillera Bética en el sur de la Península Ibérica. Precisamente, este tipo de rocas son el constituyente principal de estos terrenos. El fundamento de la presente Tesis Doctoral, de forma generalizada, ha sido el estudio de la evolución de la asociación de los minerales de la arcilla, a partir, fundamentalmente, de los parámetros cristaloquímicos de las micas blancas potásicas, aspectos texturales y composicionales de los filosilicatos en general (micas, cloritas, minerales del grupo de la caolinita, *etc.*) que junto a la presencia puntual de minerales índice ha permitido avanzar en el conocimiento de las condiciones bajo las que se desarrollan estos procesos y reacciones minerales. Para ello, además de la difracción de rayos X como herramienta fundamental para la identificación y caracterización de minerales de la arcilla, se han empleado otras técnicas que han permitido superar, en buena medida, las limitaciones

debidas al tamaño de grano de algunas muestras y llevar a cabo una caracterización textural de las mismas a escala micro y nanométrica. Se trata de la microsonda electrónica y la microscopía electrónica de barrido y de transmisión de alta resolución.

1.2. Objetivos

La investigación llevada a cabo en esta memoria se ha centrado en distintos aspectos químico-texturales de los minerales de la arcilla de rocas clásticas en un contexto metamórfico de grado bajo. Para ello se han seleccionado distintos afloramientos con el fin de tratar de dar respuesta a diferentes cuestiones y procesos que se dan en este tipo de ambientes.

Los objetivos planteados han sido:

- Determinación de las condiciones P - T a partir de los parámetros cristaloquímicos (parámetro b y KI) de la mica blanca potásica y la evolución química y textural de los filosilicatos de las rocas clásticas y venas sinfoliadas de la zona de estudio. Para ello se han estudiado dos sectores de la Zona Interna del Rif (sector norte, Anticlinal de Beni Mezala y sector sur, Antiforme de Beni Bousera) (sección 4.1).
- Caracterización de un proceso de illitización de los minerales del grupo de la caolinita a partir de areniscas del Complejo Gomáride y Unidades de Federico en el sector norte de la Cordillera del Rif y materiales equivalentes de las Unidades Intermedias de la Zona Interna de la Cordillera Bética (Sierra Arana) (sección 4.2).
- Estimación del régimen P - T a partir de minerales índice identificados en filitas y venas sinfoliadas (pumpellyita, actinolita, epidota y cianita) en las unidades más profundas de la zona de estudio (sector norte, Anticlinal de Beni Mezala) y comparación con las estimaciones obtenidas mediante los datos aportados por los filosilicatos de esta unidad (sección 4.1) y con las de trabajos previos llevados a cabo en este sector (sección 4.3).
- Caracterización de las modificaciones estructurales y químicas experimentadas por cloritas di,triocáedricas contenidas en venas ricas en cuarzo muy deformadas identificadas en los esquistos claros con talco de las unidades más profundas de la zona de estudio (sector norte, Anticlinal de Beni Mezala) y como consecuencia de los esfuerzos compresivos que tuvieron lugar durante la deformación alpina (sección 4.4).

1.3. Estructura de la tesis

La presente tesis doctoral se organiza en seis capítulos.

El capítulo introductorio (capítulo 1) incluye una revisión de los aspectos más relevantes relativos a la mineralogía de arcillas en ambientes diagenético-metamórficos y los objetivos de la presente Tesis Doctoral. A continuación, el capítulo 2 presenta el contexto geológico de la zona estudiada y el capítulo 3 la descripción de la metodología seguida. El capítulo 4 es el más extenso e incorpora cuatro secciones. En la primera se hace una descripción exhaustiva de todas las muestras estudiadas mediante distintas técnicas y se ha llevado a cabo la caracterización diagenética y metamórfica de grado bajo en la zona de estudio. En las otras tres secciones se presentan los resultados de investigación correspondientes a tres trabajos:

Sección 4.2:

Ruiz Cruz, M.D., Rodríguez, M.D. y Novák, J.K. (2009). The illitization of dickite: chemical and structural evolution of illite from diagenetic to metamorphic conditions. *European Journal of Mineralogy*, 21, 361-372.

Sección 4.3:

Ruiz Cruz, M.D., Sanz de Galdeano, C., Álvarez-Valero, A., Rodríguez Ruiz, M.D. y Novák, J.K. (2010). Pumpellyite and coexisting minerals in metapelites and veins from the Federico units in the Internal Zone of the Rif, Spain. *The Canadian Mineralogist*, 48, 183-203.

Sección 4.4:

Ruiz Cruz, M.D., Rodríguez Ruiz, M.D. y Sanz de Galdeano, C. (2010). Stress-induced alteration of sudoite: structural and chemical modifications. *Clays and Clay Minerals*, 58, 21-36.

Estos artículos han sido traducidos al castellano para su inclusión en esta memoria y revisados y actualizados desde el punto de vista bibliográfico. Además, se han completado en algún caso los resultados y modificado algunas figuras, como consecuencia de la investigación que se ha seguido realizando con posterioridad a la fecha de publicación de los mismos. Son secciones en las que se desarrollan en profundidad algunas cuestiones derivadas del estudio global presentado en la sección 4.1.

Por último, en el capítulo 5 se presentan las principales conclusiones y aportes científicos de esta tesis doctoral, para acabar con un capítulo final de Referencias.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Capítulo 2. **CONTEXTO GEOLÓGICO**



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

2.1. Rasgos generales del Orógeno Bético-Rifeño

El Orógeno Bético-Rifeño representa el sector más occidental de las Cadenas Alpinas peri-mediterráneas desarrolladas durante la convergencia entre la Placa Africana y la Placa Euroasiática en el Mesozoico tardío y la era Cenozoica. Este orógeno incluye la Cordillera Bética al sur y sureste de la Península Ibérica y la Cordillera del Rif y del Tell, al noroeste de África, ambas forman el Arco de Gibraltar (Fig. 2.1.a).

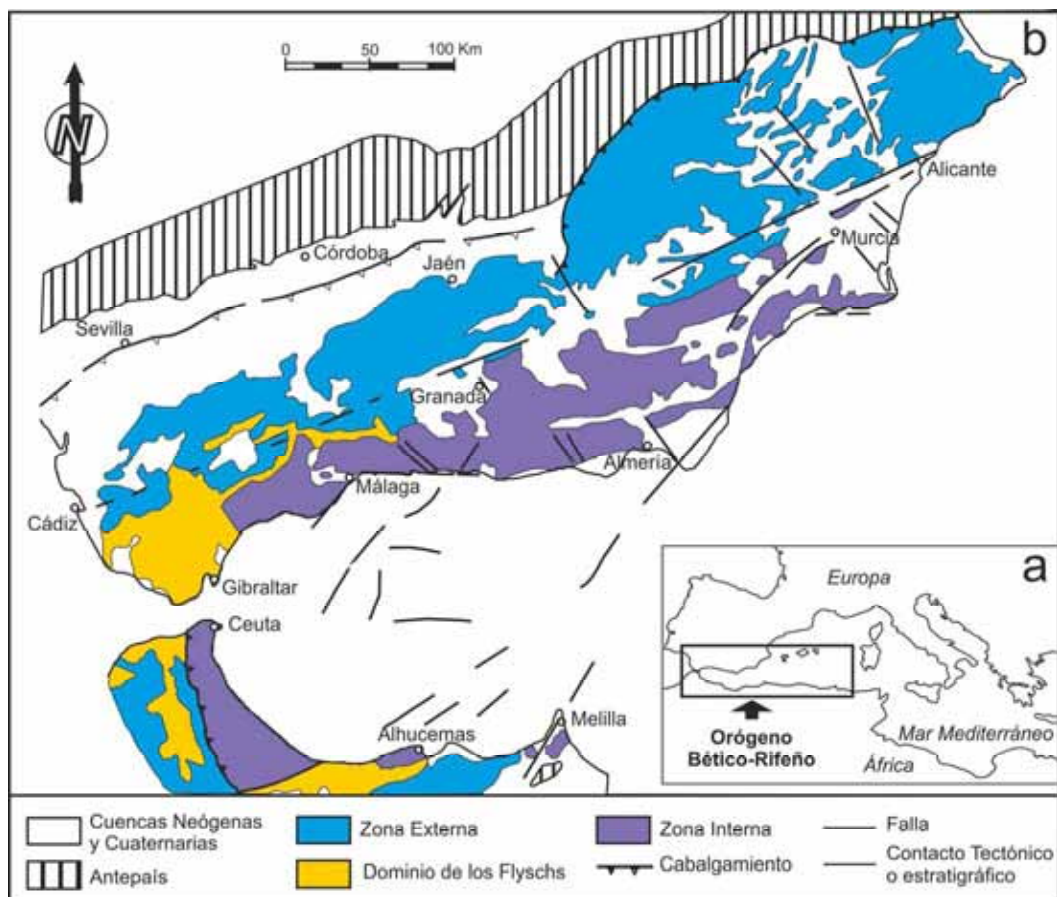


Figura 2.1. Esquema geológico de la Cordillera Bético-Rifeña. **a:** Situación del orógeno Bético-Rifeño en el Mediterráneo. **b:** Distribución de la Zona Interna, Zona Externa, Flysch y cuencas neógenas de la Cordillera Bético-Rifeña (modificado de Sanz de Galdeano, 1997).

El Arco de Gibraltar está formado por tres grandes dominios estructurales que de dentro hacia fuera son: Zona Interna (o Dominio de Alborán), Dominio de los Flyschs y Zona Externa (Fig. 2.1.b).

2.1.1. La Zona Interna

La Zona Interna está compuesta por tres complejos metamórficos superpuestos tectónicamente (Egeler y Simon, 1969), que reciben nombres distintos a cada lado del Estrecho de Gibraltar. Estos complejos tectónicos son de abajo a arriba: el Complejo Nevado-Filábride (Egeler, 1963), el Complejo Alpujárride (Van Bemmelen, 1927) y el Complejo Maláguide (Blumenthal, 1927). En el Complejo Nevado-Filábride se diferencian, a su vez, dos complejos: el Mulhacén y el Veleta (Puga *et al.*, 2002). El Complejo Nevado-Filábride no aflora en la Zona Interna del Rif, sin embargo, sí lo hacen el Alpujárride y el Maláguide, que reciben el nombre de Sébtide y Gomáride, respectivamente. Además, se suelen considerar dentro de la Zona Interna, tanto bética como rifeña, las llamadas Unidades de la Dorsal, unidades que hacen de transición entre el Gomáride-Maláguide y la Zona Externa. Las escamas tectónicas o unidades con características litológicas y metamórficas intermedias entre el Complejo Alpujárride (Sébtide) y Maláguide (Gomáride) se han considerado Unidades Intermedias (Paquet, 1969; Didon *et al.*, 1973; Sanz de Galdeano, 1997; Sanz de Galdeano *et al.*, 1995a, 1995b, 1995c, 1999, 2001), denominadas en el lado rifeño Unidades de Federico. Otros autores consideran las Unidades de Federico como unidades superiores del Complejo Sébtide (Kornprobst, 1971 y 1974; Bouybaouène, 1993; Chalouan *et al.*, 2008).

Los anteriores complejos metamórficos están constituidos por un zócalo paleozoico y una cobertera mesozoica (Nevado-Filábride y Alpujárride-Sébtide) o mesozoico-terciaria (Maláguide-Gomáride). El Nevado-Filábride y el Alpujárride están formados por esquistos en la base, filitas y cuarcitas permo-triásicas y unos potentes tramos de mármoles dolomíticos y calizos triásicos en su parte superior. Los materiales paleozoicos del Complejo Maláguide son pizarras y grauvacas; su cobertera triásica está constituida por conglomerados, areniscas y lutitas rojas y el resto de la cobertera mesozoico-terciaria la forman, generalmente, calizas y dolomías.

2.1.2. El Dominio de los Flyschs

El Dominio de los Flyschs cabalga las zonas externas sudibéricas y magrebíes y, a su vez, es cabalgado por el Dominio de Alborán. El Dominio de los Flyschs está formado por un conjunto de sedimentos, generalmente turbidíticos, de edad cretácica a miocena inferior (Didon, 1969) depositados en la cuenca situada originalmente entre la Zona Interna y el paleomargen noroeste de África (Wildi, 1983; Hoyez, 1989). De acuerdo con la nomenclatura argelina, en el Dominio de los Flyschs se distinguen dos tipos de unidades: Flysch Mauritanense (Bouillin *et al.*, 1970) y Flysch Massiliense (Bouillin *et al.*, 1970; Durand-Delga y Fontboté, 1980; Didon *et al.*, 1984; Martín Algarra, 1987). En el Flysch Massiliense se distingue, a su vez, la Unidad de Chouamat-Melloussa y la Unidad Numídica.

2.1.3. La Zona Externa

La Zona Externa comprende dos dominios, el Dominio Sudibérico y el Dominio Magrebí, que representan los paleomárgenes sudibérico y del norte de Gondwana respectivamente, durante el Mesozoico. El paleomargen sudibérico ocupa el sur y sureste de la Placa Ibérica y se divide en Prebético y Subbético. Ambos están constituidos por sedimentos marinos mesozoicos y cenozoicos poco o nada metamorizados, de someros a más pelágicos a medida que la distancia al margen continental es mayor. El paleomargen magrebí, situado al noroeste de África, se divide generalmente en Pre-rif, Meso-rif e Intra-rif desde el margen continental magrebí hacia el norte. Este paleomargen también está constituido por sedimentos marinos mesozoicos y cenozoicos, que presentan localmente metamorfismo de grado bajo (Frizon del Lamotte, 1985).

2.2. La Zona Interna de la Cordillera del Rif

En función del grado de recrystalización alcanzado durante el metamorfismo alpino en la Zona Interna del Rif se reconocen dos complejos, que de abajo a arriba son el Complejo Sébtide y el Complejo Gomáride. Entre ambos complejos se sitúan las Unidades de Federico con características litológicas y metamórficas intermedias (Didon *et al.*, 1973; Sanz de Galdeano *et al.*, 2001).

Las siguientes secciones de este apartado describen la estratigrafía y estructura de la Zona Interna del Rif.

La Figura 2.2 muestra un esquema de la Zona Interna Rifeña entre Ceuta y Jebhá. Se diferencian los Complejos Sébtide y Gomáride y las Unidades de Federico. Además, la Zona Externa se ha representado conjuntamente con los Flyschs y las cuencas pliocenas y cuaternarias.

2.2.1. El Complejo Sébtide

El Complejo Sébtide aflora en tres ventanas tectónicas bajo las unidades gomárides: en Ceuta-Monte Hacho, en el promontorio de Cabo Negro y, de forma mucho más extensa, en el antiformal de Beni Bousera (Fig. 2.2.b).

En el Sébtide se considera, de abajo arriba, la Unidad de Monte Hacho, la Unidad de Beni Bousera y la Unidad de Filali. La Unidad de Monte Hacho aflora en el Monte Hacho, al este de la ciudad de Ceuta. Esta unidad está constituida por ortogneises, esquistos y un gran número de diques graníticos con cordierita y andalucita (Fig. 2.3). La Unidad de Beni Bousera tiene en su base un cuerpo peridotítico, mayoritariamente lherzolitas con espinela con capas de

piroxenitas. Hacia la parte superior del cuerpo lherzolítico aparecen harzburgitas. Las rocas corticales que se sitúan inmediatamente por encima de las peridotitas son granulitas ácidas (kizingitas) con granate+sillimanita±cianita+grafito. La Unidad de Filali está constituida por una aureola de migmatitas y gneisses con granate que, gradualmente hacia arriba, pasan a micaesquistos y cuarzomicaesquistos negros con estaulolita y otros silicatos de aluminio. A techo, hay esquistos azulados de aspecto filitoso. En toda la sucesión de peridotitas, migmatitas y gneisses hay filones básicos y ácidos (Fig. 2.3).

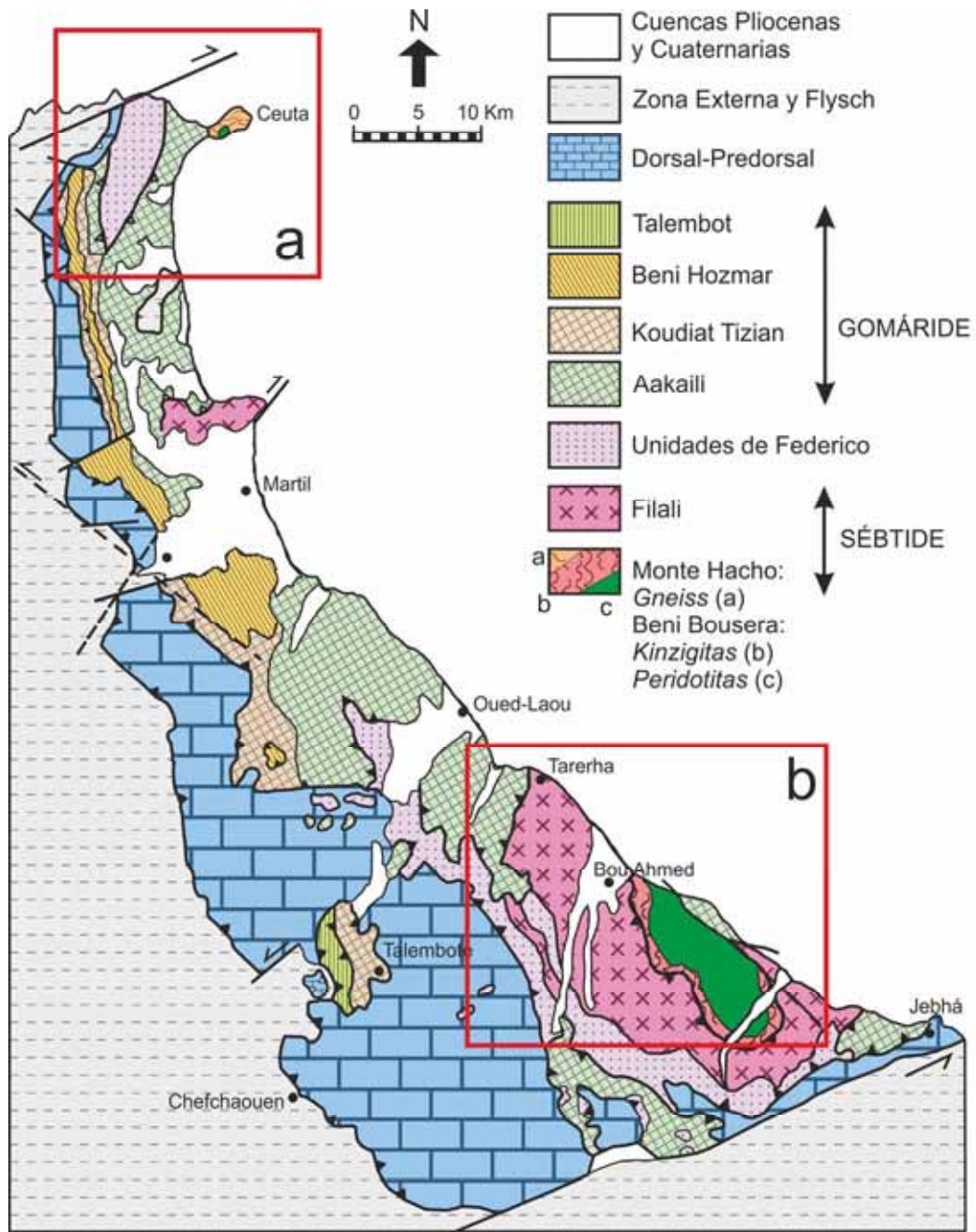


Figura 2.2. Esquema de la Zona Interna Rifeña entre Ceuta y Jebhá, modificada de Chalouan y Michard (1990) y El Adraoul *et al.* (2007). La traza de la fallas, cabalgamientos y contactos tectónicos es la misma que la empleada en la Figura 2.1. **a:** Antiforme de Beni Mezala. **b:** Antiforme de Beni-Bousera.

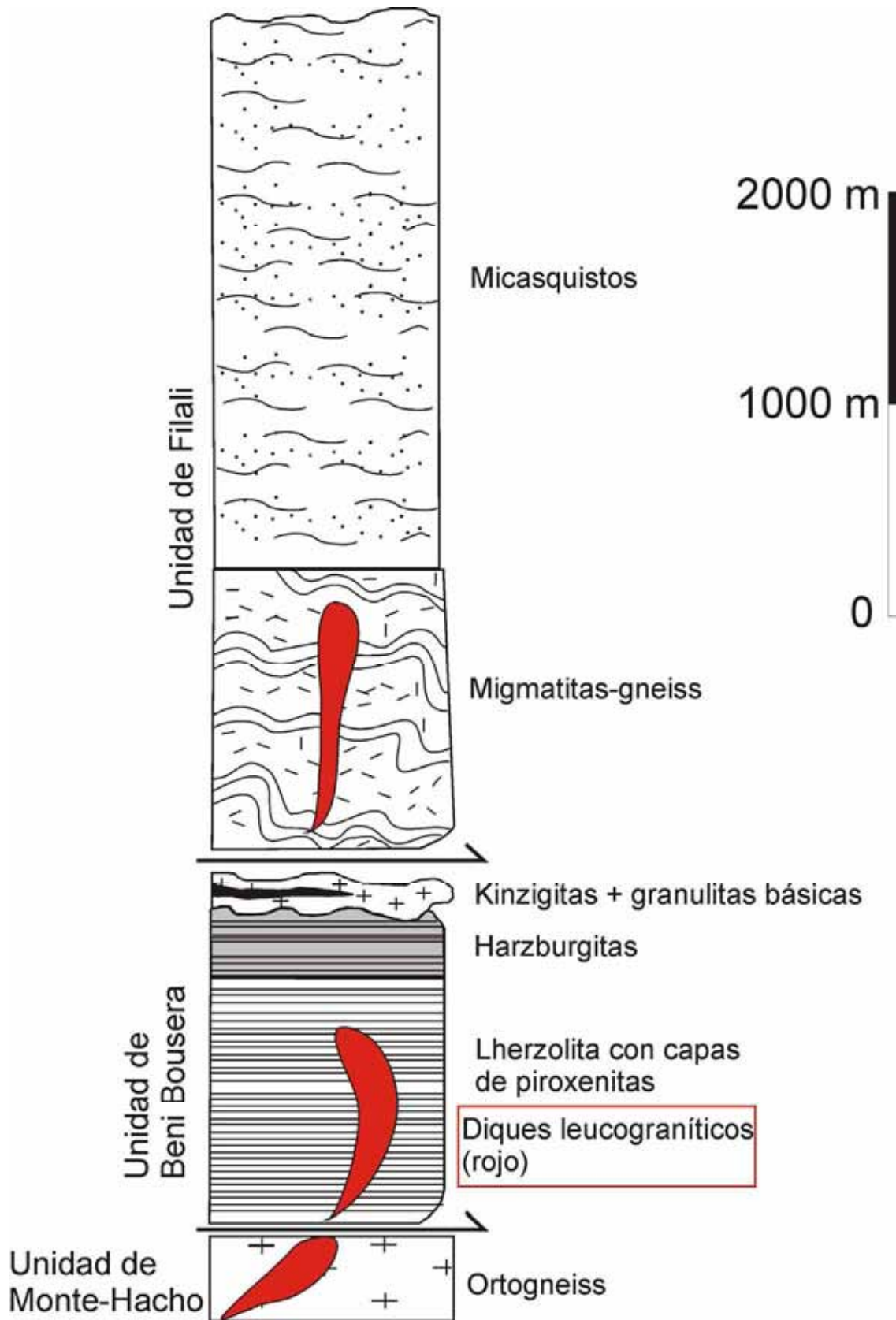


Figura 2.3. Columna lito-estratigráfica sintética de la pila de unidades pre-mesozoicas del Complejo Sébide, modificada de Chalouan *et al.* (2008).

2.2.2. Las Unidades de Federico

Las Unidades de Federico (Milliard, 1959a y b; Durand-Delga y Kornprobst, 1963; Kornprobst, 1971, 1974) afloran en el anticlinal de Beni Mezala (región de Ceuta-Fnideq, Fig. 2.2.a) y en el antiformal de Beni-Boussera (Fig. 2.2.b). La mayoría de los autores (Chalouan *et al.*, 2008; y sus referencias) atribuyen estas unidades al Complejo Sébtide, pero por su semejanza a las Unidades Intermedias descritas en las Béticas y, de acuerdo con Didon *et al.* (1973), Sanz de Galdeano (1997) y Sanz de Galdeano *et al.* (2001), se han considerado unidades de transición entre el Complejo Sébtide y Gomáride. En las Unidades de Federico se distinguen cuatro unidades superpuestas tectónicamente, de abajo a arriba: Unidad de Beni Mezala-1, Unidad Beni Mezala-2 (ambas dentro de la Unidad de Federico inferior), Unidad de Boquete de Anyera (Federico medio) y la Unidad de Tizgarín (Federico superior).

Las Unidades de Beni Mezala-1 y -2 presentan filitas oscuras y metagrauvacas devono-carboníferas, filitas azules y azul humo y esquistos claros permo-triásicos, cuarcitas rosas y blancas además de calizas marmóreas gris-azuladas y amarillas atribuidas al Triásico inferior y dolomías beiges o azuladas en el Triásico medio y superior (Fig. 2.4).

La Unidad de Boquete de Anyera está formada por filitas y metagrauvacas paleozoicas de gran potencia, filitas violáceas con horizontes conglomeráticos permo-triásicos, cuarcitas rosas del Triásico inferior y calizas marmóreas gris azuladas y dolomías masivas negras o gris azuladas del Triásico medio y superior (Fig. 2.4).

La Unidad de Tizgarín está constituida por esquistos y metagrauvacas con restos vegetales paleozoicos (Carbonífero superior). Encima aparecen pelitas rojas (color rojo vino) con niveles lenticulares de conglomerados permo-triásicos, cuarcitas blancas, rosas y verdes del Triásico inferior, calcarenitas azules con calcosquistos rosas (30 m) y dolomías grises de gran potencia de edad Triásico medio-superior (Fig. 2.4).

2.2.3. El Complejo Gomáride

Durand-Delga y Kornprobst (1963) emplearon el término Complejo Gomáride para denominar los materiales de tipo maláguide que afloran en la Zona Interna del Rif. Estos materiales afloran desde Ceuta a Punta de Pescadores (Jebhá; Fig. 2.2). Por lo general, el Complejo Gomáride está constituido por cuatro unidades superpuestas tectónicamente durante el Oligoceno tardío y el Mioceno temprano (Martín Algarra *et al.*, 2000), que de abajo a arriba son: Unidad de Aakaili, Unidad de Koudiat Tizian, Unidad de Beni Hozmar y Unidad de Talembot (Chalouan, 1986; Chalouan y Michard, 1990; Fig. 2.2).

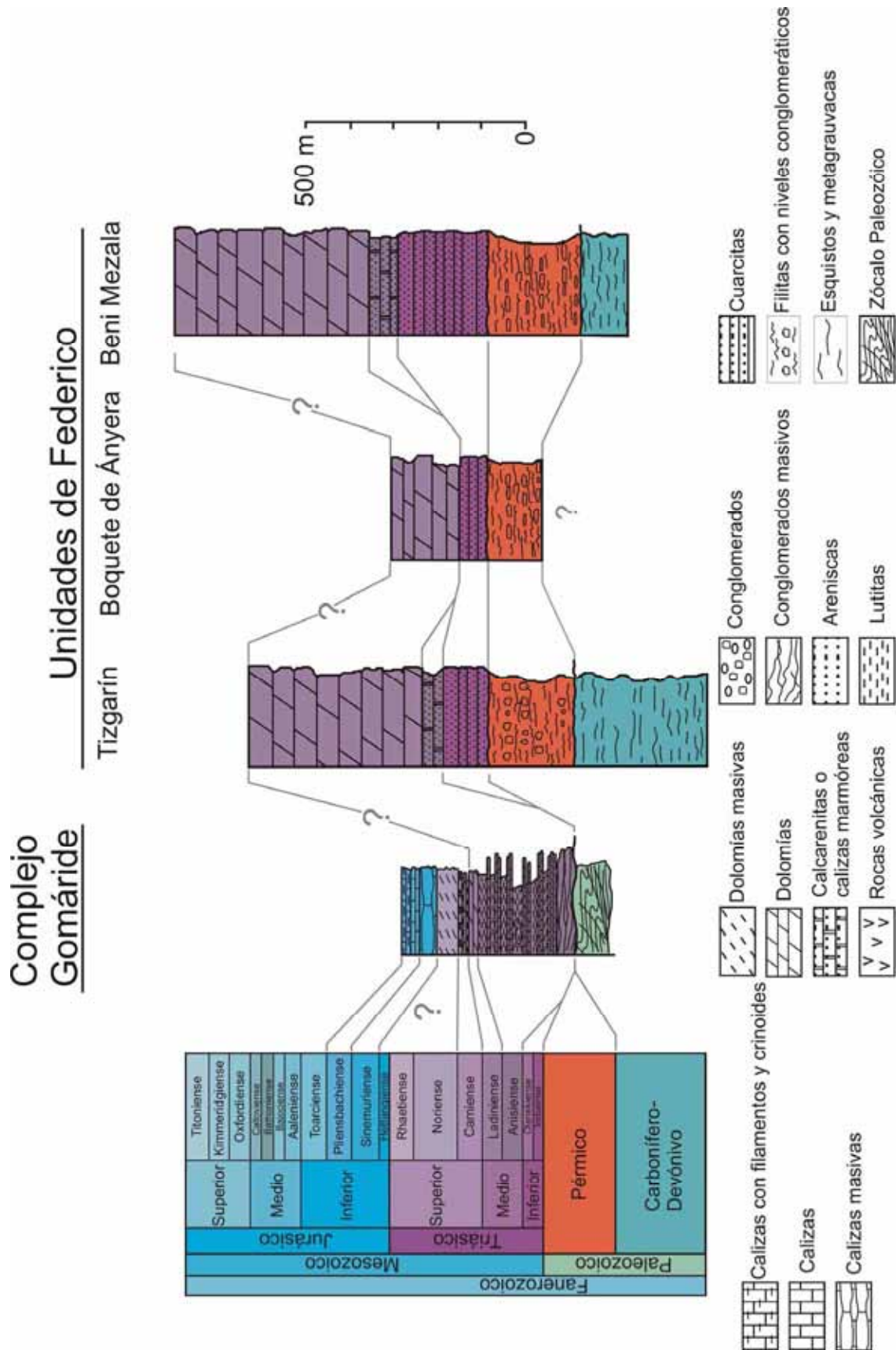


Figura. 2.4. Columna lito-estratigráfica del Complejo Gomáride y de las Unidades de Federico.

La diferencia fundamental entre las cuatro unidades gomárides se encuentra en la secuencia estratigráfica paleozoica (Fig. 5.11.B de Chalouan *et al.*, 2008). La Unidad de Aakaili presenta un zócalo paleozoico de filitas y calizas alabeadas (Durand Delga y Kornprobst, 1963). El zócalo paleozoico de la Unidad de Koudiat Tizian muestra facies más proximales del flysch calizo con intercalaciones de lilitas (Durand-Delga y Kornprobst, 1963). La Unidad de Beni Hozmar presenta además calizas pelágicas con tentaculites (Durand-Delga y Kornprobst, 1963), mientras que la Unidad de Talembot se caracteriza por calizas arrecifales paleozoicas (Chalouan, 1986; Chalouan y Michard, 1990). La cobertera mesozoica-cenozoica de las distintas unidades del Complejo Gomáride está constituida fundamentalmente por areniscas y conglomerados de color predominantemente rojo, en ocasiones amarillento o anaranjado, incluso moteado y por lutitas rojas y verdosas de edad permo-triásica. Estas lutitas intercalan a techo algunos niveles carbonatados, yesos y rocas subvolcánicas (Martín Algarra *et al.*, 1995; Zaghloul *et al.*, 2010; Fig. 2.4). A techo se caracteriza por una cobertera de dolomías masivas del Triásico superior que pasa a calizas masivas en el Jurásico inferior (Maaté, 1984; Martín Algarra, 1987; Zaghloul *et al.*, 2010; Fig. 2.4).

La Dorsal es un conjunto de unidades que aparecen entre el Gomáride y la Zona Externa (Fig. 2.2) y que, al menos en parte, se considera dentro del Complejo Gomáride.

El término Dorsal fue empleado por primera vez por Marín *et al.* (1932) y Durand-Delga y Fallot (1957). En el Rif, la Dorsal aparece de forma más continua que en la Cordillera Bética, con afloramientos entre Ceuta y Tetuán (Kornprobst, 1966), entre Tetuán y Jebhá (Griffon, 1966) y en Bocoya (Mégard, 1969). En conjunto, la Dorsal está formada por series mesozoicas y cenozoicas en las que predominan los materiales carbonatados.

2.3. Área de estudio

El área de estudio de esta Tesis Doctoral se localiza en los antiformes de Beni Mezala (Fig. 2.2.a) y Beni-Bousera (Fig. 2.2.b), donde las distintas unidades Sébtides y Gomárides afloran en ventanas tectónicas. La investigación mineralógica y petrológica aquí llevada a cabo se ha centrado en las secuencias permo-triásicas del Complejo Gomáride y de las Unidades de Federico (Fig. 2.4).



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Capítulo 3. METODOLOGÍA



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

3.1. Muestreo y trabajo de campo

El trabajo de campo ha consistido en el reconocimiento de las distintas unidades constituyentes de la Zona Interna del orógeno Rifeño en su sector más septentrional, así como de las principales estructuras tectónicas de esta área. La toma de muestras se hizo en afloramientos permo-triásicos representativos del Complejo Gomáride y las Unidades de Federico.

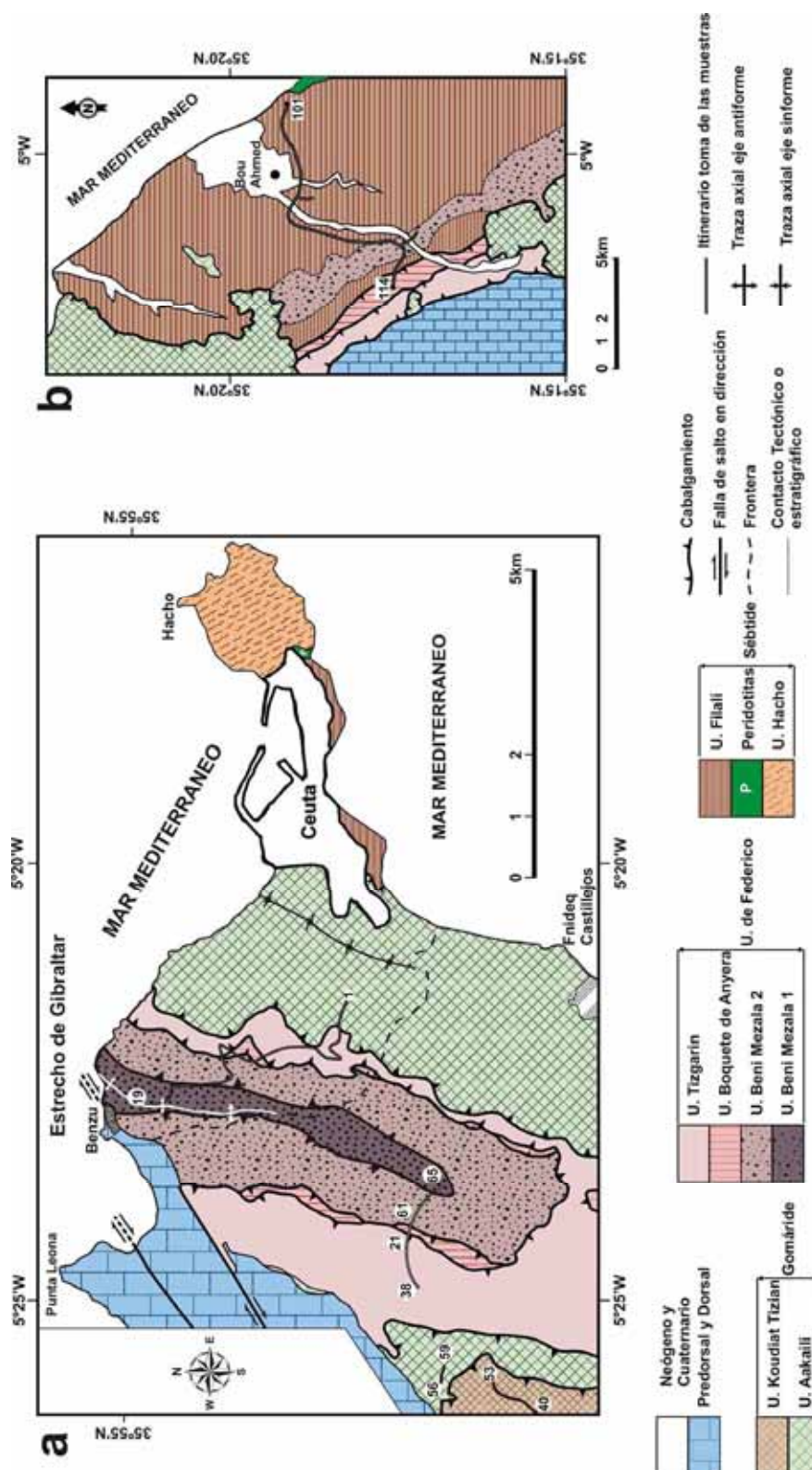
El muestreo del Complejo Gomáride y de las Unidades de Federico se llevó a cabo en las proximidades de Ceuta (en la carretera entre “El Príncipe” y Benzú, Fig. 3.1.a) y Fnideq (en la carretera entre Fnideq y Punta Cires, Fig. 3.1.a) y en el área de Bou Ahmed, unos 80 kilómetros al sur de Ceuta (Fig. 3.1.b). La toma de muestras se basó en los cambios litológicos y se ha realizado en cortes frescos. La localización de las distintas muestras se presenta en la Figura 3.1.

El apéndice I recoge un listado de las muestras de cada unidad, su localización, litología y las técnicas empleadas para su caracterización. Se han estudiado un total de 64 muestras, 18 procedentes de la secuencia permo-triásica del Complejo Gomáride y 46 procedentes de la secuencia permo-triásica de las Unidades de Federico.

3.2. Preparación de las muestras

Todas las muestras, especialmente las más arcillosas, se han secado a temperatura ambiente en el laboratorio. Las zonas alteradas o con características diferentes a la muestra específica se han eliminado.

De determinadas muestras se han preparado láminas delgado-pulidas para su estudio por microscopía óptica y microscopía electrónica. Esta selección se ha llevado a cabo posteriormente al estudio de las muestras por difracción de rayos X.



Un trozo representativo de unos 40 g de cada muestra se ha triturado a mano en un mortero de acero hasta pasar todo el material por el tamiz ASTM nº 18 (abertura de tamiz de 1 mm). A continuación, una parte de esta (3 g) se ha vuelto a moler en un mortero de ágata con objeto de disminuir y homogeneizar el tamaño de partícula (tamaño $<53\ \mu\text{m}$, tamiz ASTM nº 270). La disminución y homogeneización del tamaño de partícula se ha realizado a mano con objeto de no alterar mineralógicamente la muestra y siguiendo las recomendaciones del "IGCP 294 IC working group" (Kisch, 1991). Posteriormente, las muestras molidas en el mortero de ágata se han analizado por difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X.

La parte restante de cada muestra molida en el mortero de hierro se ha empleado en la extracción de la fracción de tamaño entre 20 y $2\ \mu\text{m}$ (fracción limo) y la fracción $<2\ \mu\text{m}$ (fracción arcilla). Las diferentes fracciones de tamaño se han obtenido por sedimentación en medio acuoso. Este método consiste en suspender la muestra global una vez molida en 800 ml de agua destilada, agitar durante diez minutos y dejar reposar durante cinco minutos; transcurrido este tiempo se extraen los diez centímetros superiores de la suspensión en la cual se concentra la fracción de la muestra de tamaño de partícula $<20\ \mu\text{m}$. A continuación, se repite el proceso para así conseguir la máxima cantidad posible de muestra $<20\ \mu\text{m}$. Posteriormente, el producto de estas extracciones se deja reposar durante ocho horas para extraer los diez centímetros superiores de la misma, que contiene la fracción $<2\ \mu\text{m}$, dejando en el recipiente una suspensión con sedimento de tamaño comprendido entre 20 y $2\ \mu\text{m}$. Esta operación se repite una vez más. Finalmente, ambos recipientes se dejan reposar el tiempo suficiente para que pierdan el agua de forma natural y quede en el fondo de éstos el sedimento de cada fracción.

Los agregados orientados se han preparado mezclando una pequeña cantidad del polvo (previamente extraído y secado) de la fracción correspondiente con unas gotas de agua destilada. A continuación, la suspensión se ha depositado sobre un porta de vidrio dejándola secar a temperatura ambiente. Se ha prestado especial atención al espesor de los agregados orientados, siguiendo para su elaboración las recomendaciones del "IGCP 294 IC working group" (Kisch, 1991). Los agregados orientados se han estudiado por difracción de rayos X sin tratar, saturados con etilenglicol y tras un tratamiento térmico.

Por cada fracción $<2\ \mu\text{m}$ de cada muestra se han preparado dos agregados orientados. Un agregado orientado se ha estudiado por difracción de rayos X sin ningún tipo de tratamiento; a continuación, se ha sometido a un calentamiento de $550\ ^\circ\text{C}$ en un horno durante 2 horas (Brindley, 1972); y, posteriormente, se ha vuelto a analizar. El segundo de los agregados orientados se ha saturado con etilenglicol siguiendo el método de Brunton (1955): se introduce el agregado orientado en una caja Petri en la que se coloca una cápsula con etilenglicol; la caja se mantiene en una estufa a $60\ ^\circ\text{C}$ durante 48 horas; una vez solvatada la muestra, la difracción de rayos X ha de realizarse inmediatamente.

3.3. Difracción de rayos X

Los datos de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés, X-Ray Diffraction) se han obtenido en los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Málaga con un difractómetro Philips X'Pert PRO MPD que consta de cargador automático y portamuestras giratorio, operando a 45 kV y 35 mA. En el camino del haz incidente, el sistema óptico de este equipo consta de un monocromador primario de tipo Johansson con un cristal de Ge(111), que proporciona una radiación estrictamente monocromática $\text{CuK}\alpha_1$ (1.5406 Å). Las rendijas de divergencia y antivergencia se fijaron a 0.5° y se utilizaron rendijas Soller (haz incidente y difractado) de 0.04 rad. El sistema de detección consiste en un X'Celerator RTMS (Real Time Multiple Strip) constituido por 128 detectores de Si colocados en línea, con la longitud activa al máximo y los niveles PHD situados entre 30.5 % y 80% de la radiación efectiva. Las medidas se han realizado con un tamaño de paso de $0.0167^\circ 2\theta$, el tiempo de conteo ha sido de 58 s y en los difractogramas se han registrado 3770 puntos.

3.3.1. Obtención y utilización de los diagramas de polvo

Se han obtenido diagramas de XRD sobre las preparaciones de polvo que a continuación se detallan:

a) Diagramas de polvo desorientado de roca total. El rodaje se ha hecho en un intervalo de exploración entre 2 y $65^\circ 2\theta$. Los diagramas de polvo desorientado de roca total se han utilizado para la identificación de las fases minerales principales que constituyen la roca y se han obtenido para todas las muestras. A partir de estos, se ha llevado a cabo el análisis mineralógico semicuantitativo de las muestras totales. Esta determinación se ha realizado utilizando el método de los poderes reflectantes también denominado Factores de Intensidad de los Minerales, o Mineral Intensity Factor (MIF). Para ello se han empleado los valores de Schultz (1964, Tabla 1). Este método consiste en tomar el pico correspondiente a la reflexión principal de cada mineral, con el fin de determinar su intensidad. La intensidad de cada pico se divide por el poder reflectante del mineral en cuestión y los valores obtenidos se recalculan a cien. Los datos obtenidos deben ser considerados no como valores absolutos, sino como indicadores relativos de la concentración de cada mineral en una determinada muestra. El error de estas estimaciones semicuantitativas se sitúa entre el 5 y 10%.

También se han identificado los politipos de la mica blanca potásica en los diagramas de polvo. En el presente estudio, la identificación de los politipos de micas blancas potásicas se ha basado en la presencia de algunas reflexiones diagnóstico indicadas por Bailey (1984, Tabla que acompaña la Fig. 1.17). La presencia del politipo $1M$ se basa en la identificación de las reflexiones $11\bar{2}$ y 112 , a 3.66 y 3.07 Å, respectivamente. El politipo $2M_1$ se ha identificado por

la reflexión $11\overline{4}$, que aparece aproximadamente a 3.50 Å y la presencia del politipo 3T se reconoce por la reflexión $10\overline{17}$ a 3.11 Å.

Para la estimación del parámetro b de la mica blanca potásica se ha usado el espaciado de la reflexión 060 utilizando como estándar interno la reflexión 211 del cuarzo (1.541 Å) y sin utilizar reflexión estándar alguna. La influencia de las micas detríticas sobre el parámetro b de las micas blancas potásicas autigénicas es difícil de predecir. No obstante, esta influencia se puede reducir notablemente determinando los valores del parámetro b en la fracción fina, como recomendaron Padan *et al.* (1982). La influencia de las micas detríticas sobre la estimación del parámetro b de las micas blancas potásicas de las muestras de este estudio se tratará más adelante en este apartado.

La presencia, en cantidad considerable, de fases minerales como la cianita, con reflexiones en la zona de la reflexión 060 de la mica blanca potásica ha impedido la determinación del parámetro b en algunas muestras.

b) Diagramas de polvo desorientado de la fracción limo (2-20 µm) y de la fracción arcilla (< 2 µm). Se han realizado en una serie de muestras del Complejo Gomáride y de la Unidad de Tizgarín. Sobre estos diagramas se ha podido identificar de una forma más exhaustiva el tipo de mineral del grupo de minerales de la caolinita y, con ello, establecer el momento de la transición de caolinita a dickita en las secuencias estudiadas de las unidades gomárides (sección 4.1). Además, se ha determinado el parámetro b de la mica blanca potásica con el fin de establecer o no la influencia de las micas detríticas presentes en estas muestras en la determinación que del parámetro b se ha hecho en los diagramas de polvo desorientado de roca total. En la Figura 3.2 se han representado las curvas acumulativas del parámetro b de la mica blanca potásica determinada en los diagramas de polvo de roca total, donde conjuntamente aparecen micas detríticas y autigénicas y del parámetro b determinado en la fracción <2 µm, donde se concentran las micas blancas autigénicas de las muestras diagenéticas y de anquizona. Ambas curvas coinciden, hecho que explica la presencia de una sola reflexión 060 en los diagramas de XRD de polvo desorientado de roca total y que permite aceptar la estimación del parámetro b de la mica blanca potásica a partir de la reflexión 060 de estos diagramas.

3.3.2. Utilización de los agregados orientados

Los difractogramas realizados sobre agregados orientados de la fracción <2 µm secados al aire (entre 2-65 °2θ), solvatados con etilenglicol (entre 2-30 °2θ) y calentados a 550 °C (entre 2-30 °2θ) se han utilizado para:

- Identificar los minerales de la arcilla. La identificación de las distintas fases minerales arcillosas se ha realizado mediante la aplicación de los criterios que aparecen en la Tabla 5.7. de Brown y Brindley (1984).

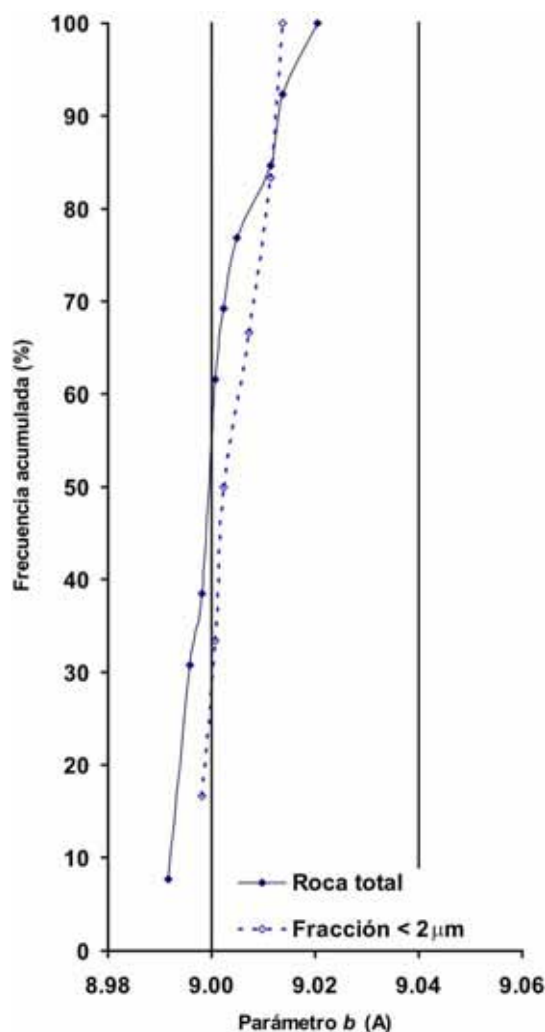


Figura 3.2. Curvas de frecuencia acumulativa del parámetro b de la mica blanca potásica determinado en polvo desorientado de roca total (línea continua) y en polvo desorientado de la fracción $< 2 \mu\text{m}$ (línea discontinua) de las muestras diagenéticas y de anquizona, donde está presente mica detrítica.

- Cuantificar el porcentaje en que aparecen los diferentes minerales de la arcilla. La proporción relativa de los minerales de la arcilla se ha estimado a partir de la relación del área del pico correspondiente a la reflexión basal principal de cada mineral de la arcilla y el MIF y recalcular a 100 los valores obtenidos. La reflexión basal y el MIF empleado en el análisis semicuantitativo de los minerales de la arcilla se muestran en la Tabla 3.1. El área de los picos de los diagramas de XRD de los diferentes minerales de la arcilla se ha determinado empleando el software *PeakFit* versión 4. La función empleada para realizar la deconvolución ha sido Pearson VII. Además, se ha empleado este mismo programa en aquellas muestras con presencia de micas intermedias sodo-potásicas y sodo-cálcicas

(micas Na-K y Na-Ca) para realizar la deconvolución de la zona de las reflexiones 002 y 004 de las micas blancas. A partir de esta deconvolución se ha establecido el número de poblaciones de micas intermedias y el espaciado basal principal de estas.

Tabla 3.1. Poderes reflectantes y reflexiones, expresadas en Å, utilizadas para el análisis semicuantitativo de los minerales de la arcilla junto a los autores que los proponen. * Poder Reflectante y reflexión de la moscovita empleada en la semicuantificación cuando la muestra presenta mica sódica.

Mineral	Poder Reflectante (MIF)	Reflexión (Å)	Autores
Caolinita	0.67	7	Islam y Lotse (1986)
Dickita	0.67	7	Islam y Lotse (1986)
Pirofilita	1.5	9.2	Galán Huertos (1972)
Paragonita	0.60*	4.82*	Nieto (1983)
Illita-Moscovita	1/0.65*	10.0/5.00*	Islam y Lotse (1986) /Nieto (1983)
Esmectita	0.42	12.5-15	Islam y Lotse (1986)
Vermiculita	0.40	12.5-14.2	Islam y Lotse (1986)
Clorita	0.45	7	Islam y Lotse (1986)
Illita/Esmectita	1.50	12	Islam y Lotse (1986)
Illita/Clorita	0.5	12	Islam y Lotse (1986)

No se ha determinado semicuantitativamente el % de arcillas de aquellas muestras que tienen margarita, talco, y otros interestratificados por desconocer el MIF.

Uno de los problemas más habituales que se presentan en la semicuantificación de los filosilicatos es el hecho de que la reflexión a 7 Å corresponde a la suma de clorita y caolinita. Así pues, en aquellas muestras donde se sabe de la coexistencia de ambas fases, la proporción relativa de estos dos minerales se ha determinado usando las áreas de los picos a 3.54 y 3.58 Å, respectivamente. La cantidad de clorita y caolinita global de cada muestra se ha determinado a partir del área de la reflexión a 7 Å y mediante la relación de las áreas de los picos a 3.54 y 3.58 Å correspondientes a la reflexión 004 de la clorita y a la reflexión 002 de la caolinita.

En aquellas muestras donde coexisten moscovita y paragonita, la cuantificación de ambos minerales se ha efectuado sobre las reflexiones basales de segundo orden, a 5 y a 4.82 Å respectivamente, utilizando los poderes reflectantes propuestos por Nieto (1983) para rocas pelíticas.

- Determinar el Índice de Kübler. En este trabajo se han realizado medidas de la cristalinidad de la illita utilizando el Índice de Kübler (Kübler Index, KI). El KI es la anchura a mitad de altura del pico basal a 10 Å de la illita en XRD expresado en $\Delta^{\circ}2\theta$ (Kübler, 1968). Las mediciones de KI (x) de las muestras estudiadas se transformaron a la escala internacional (Crystallinity Index Standard, CIS) propuesta por Warr y Rice

(1994) a partir de la ecuación de regresión para el difractómetro utilizado: $CIS = 1.9794x - 0.0733$.

Por último, también se han realizado diagramas de XRD en agregados orientados de la fracción entre 2 y 20 μm secada al aire, solvatada con etilenglicol y calentada a 550° C, todas ellas en el rango de 2-65 $^{\circ}2\theta$, para una determinación más exacta de los filosilicatos presentes en muestras concretas.

3.4. Fluorescencia de rayos X

Los análisis de roca total de elementos mayores (Si, Ti, Al, Fe, Mg, Mn, Ca, Na, K y P) y traza de Zr se han determinado por fluorescencia de rayos X (X-Ray Fluorescence, XRF). Los análisis se han realizado en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada con un espectrómetro secuencial de longitud de onda dispersiva con generador de rayos X de ventana ultrafina de 4 kW de potencia PHILIPS Magix Pro (PW-2440). Para minimizar la orientación preferencial de los filosilicatos se han preparado perlas de fusión con tetraborato de Litio ($Li_2O_7B_6$). Las perlas se obtienen fundiendo una mezcla de 0.6 g de muestra con 5.4 g de tetraborato de Litio a unos 1100 °C en una perladora automática Philips Perl'X3. Los límites de detección típicos son de 0.01% en peso para los elementos mayores y de 1-5 ppm para los trazas. La pérdida por calcinación (Loss On Ignition, LOI) se ha determinado gravimétricamente como la pérdida de peso a partir de 0.5 g de polvo de la muestra, secada inicialmente a 110 °C y sometida, después, a 1000 °C durante una hora.

La cantidad de hierro ferroso (FeO) en las muestras seleccionadas se ha determinado por dicromatometría de una disolución de la muestra previamente atacada con ácido sulfúrico (H_2SO_4) y fluorhídrico (HF). 200 mg de muestra pulverizada y seca se ha introducido en un crisol de grafito con cubierta de níquel con 5 ml de agua destilada y desgasificada. La muestra en el crisol se ha atacado en caliente con 1 ml de H_2SO_4 y otro de HF. A continuación, el crisol se ha tapado con la cubierta de níquel para evitar la entrada de aire (consiguiendo así atmósfera reductora) y se ha llevado hasta ebullición. Se continúa la ebullición suave durante 10 minutos. La solución resultante se ha neutralizado por inmersión en una disolución de ácido bórico. Una vez puesta toda la muestra en agitación se han añadido 10 gotas de sulfato de difenilamina. A continuación, se comienza la valoración con dicromato potásico ($K_2Cr_2O_7$) 0.05 N hasta fugaz viraje de la solución a color violeta. En este momento se añade 1 ml de ácido fosfórico. Finalmente, la disolución se continúa valorando hasta que se vuelva permanentemente violeta. Para los cálculos se observa los milliequivalentes añadidos y se calcula la cantidad de FeO. El Fe_2O_3 de la muestra se calcula por diferencia a partir de contenido total de hierro, previamente determinado por XRF.

Los análisis de roca total de elementos mayores de las muestras obtenidos mediante XRF, expresados en % en peso de óxidos, se han transformado a proporciones moleculares, para su representación posterior en los diagramas triangulares ACF-AKF y AFM siguiendo las recomendaciones de Winkler (1975) y Thompson (1955), respectivamente.

3.5. Microscopía óptica de luz transmitida

La mayoría de las rocas de tamaño de grano medio a grueso (conglomerados y areniscas) se han estudiado en lámina delgado-pulida mediante microscopía óptica de luz transmitida, así como algunas rocas pelíticas o metapelíticas. Mediante este estudio se ha caracterizado e identificado las distintas fases minerales que constituyen estas muestras (mayoritarios, minoritarios y accesorios) y se ha obtenido información sobre las relaciones texturales que presentan. La observación de las láminas delgado-pulidas ha permitido también la selección de áreas de interés para su posterior estudio mediante el microscopio electrónico de barrido y microsonda electrónica.

El microscopio óptico utilizado es un microscopio binocular LEITZ modelo LABORLUX 12 POLS del Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Málaga.

Las láminas delgado-pulidas se han realizado en el Laboratorio de preparación de muestras minerales del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada perpendicularmente a la foliación o esquistosidad de la roca.

3.6. Microscopía Electrónica de Barrido

El estudio mediante Microscopía Electrónica de Barrido (denominado SEM por sus iniciales en inglés, Scanning Electron Microscope) se ha realizado en dos microscopios electrónicos de barrido diferentes:

- Microscopio Electrónico de Barrido de Presión Variable, LEO 1430-VP, equipado con espectrometría de dispersión de energía de rayos-X (EDX, Energy Dispersive X-ray spectroscopy), con un voltaje de aceleración de 20 kV, una resolución de 20 eV/Ch y 2000 Ch y una corriente de sonda de 1 nA.
- Microscopio electrónico de barrido ZEISS DSM 950, equipado con un detector de EDX LINK QX 2000, con un voltaje de aceleración de 14 kV y una señal de corriente de 2 nA.

Los dos equipos se encuentran en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

El SEM se ha empleado para la obtención de imágenes de electrones retrodispersados (Back-Scattered Electron, BSE) a escala micrométrica de zonas de interés de las láminas delgado-pulidas para así poder establecer mejor las relaciones texturales entre las distintas fases minerales. También se han realizado análisis químicos cuantitativos de las distintas fases minerales. En ambos microscopios, los patrones empleados han sido: albita (Na), ortoclase (K), periclase (Mg), wollastonita (Si y Ca) y distintos óxidos sintéticos (Al_2O_3 para el Al, Fe_2O_3 para el Fe y MnTiO_3 para el Mn y el Ti). En todos los análisis se ha aplicado la corrección por efectos de matriz ZAF.

Las láminas delgado-pulidas se metalizaron para su estudio al SEM con una capa homogénea de carbono de unas pocas decenas de nanómetros de espesor. La metalización se ha realizado en la unidad de evaporación con carbón HITACHI del Laboratorio de preparación de muestras biológicas del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

Los análisis químicos cuantitativos de los elementos constituyentes de las distintas fases minerales se han empleado para determinar las fórmulas estructurales de estas fases. Las fórmulas estructurales de las micas (moscovita, paragonita, margarita, e intermedias sodo-potásicas o sodo-cálcicas), de la pirofilita y de la vermiculita han sido normalizadas a 22 cargas negativas, $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Las fórmulas estructurales de la caolinita-dickita a 14 cargas negativas y las fórmulas estructurales de las cloritas a 28 cargas negativas, $\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. El Al^{IV} de las micas, pirofilita, vermiculita y clorita se ha calculado en función del contenido en Si (4-Si) de modo que $\text{Al}^{\text{VI}} = \text{Al}^{\text{total}} - \text{Al}^{\text{IV}}$. La fórmula estructural de la epidota, de la pumpellyita y de la cianita han sido normalizadas a 12.5, 24.5 y 10 cargas negativas, respectivamente. La fórmula química del cloritoide se ha calculado sobre la base de 8 cationes.

Esta técnica analítica no permite distinguir el estado de oxidación del Fe. En general, en el cálculo de las fórmulas de las micas blancas potásicas se ha asumido que el Fe total es Fe^{2+} . En el cálculo de las fórmulas de las cloritas, pumpellyita y cloritoide se ha considerado todo el Fe como Fe^{2+} ; mientras que en la pirofilita, caolinita, cianita y epidota todo el Fe se ha estimado como Fe^{3+} .

3.7. Microsonda Electrónica

La microsonda electrónica (Electron Microprobe Analyzer, EMPA) se ha usado para obtener análisis químicos cuantitativos de las distintas fases minerales. Estos análisis se han realizado sobre las láminas delgado-pulidas metalizadas con carbono. Los equipos empleados pertenecen a diversos centros de trabajo españoles y extranjeros.

- Los microanálisis de los minerales presentes en venas de la Unidad de Beni Mezala (Sección de resultados 4.3.) han sido obtenidos mediante la EMPA CAMECA SX-100 de la Academia de las Ciencias de Praga equipada con cuatro detectores WDX, con un voltaje de aceleración de 15 kV, una corriente de sonda de 20 nA y un diámetro del haz de 10 μm . En la obtención de los análisis cuantitativos de los % en peso de los óxidos constituyentes de las distintas fases minerales se ha empleado el software instalado en esta microsonda y corregidos usando la corrección X-PHI. Los patrones han sido jadeita, leucita, diópsido, espinela, barita y óxidos sintéticos (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 y MgO).
- La EMPA CAMECA SX50 del Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid equipada con cuatro detectores WDX. En este equipo se ha trabajado con una aceleración de voltaje de 20 kV, una corriente de sonda de 20 nA y un diámetro de sonda de 5 μm . En la obtención de los análisis cuantitativos de los % en peso de los óxidos constituyentes de las distintas fases minerales se ha empleado el software instalado en esta microsonda y corregidos usando la corrección ZAF. Los patrones empleados han sido wollastonita, ortoclasa, albita, periclase y Al_2O_3 , Fe_2O_3 y MnTiO_3 sintéticos.

Los análisis químicos cuantitativos de las fases minerales se han empleado para determinar las fórmulas químicas estructurales de éstas. Las fórmulas químicas estructurales han permitido estimar la P y T para la asociación mineral que aparece en las filitas y las venas con pumpellyita en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{K}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (NCKFMASH) empleando para ello el programa informático THERMOCALC en su versión 3.3 (Powell *et al.*, 1998), con su propia base de datos termodinámicos, versión 5.5. de Holland y Powell (1998) (sección de resultados 4.3.).

3.8. Microscopía Electrónica de Transmisión

El pequeño tamaño de las partículas de arcilla hace necesario tener una resolución del orden de nanómetros para su observación y análisis, lo cual se consigue mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HR-TEM). El HR-TEM se ha utilizado para la obtención de imágenes reticulares de los filosilicatos objeto de estudio, difracción de electrones de área seleccionada (Selected-Area Electron Diffraction, SAED) y microanálisis (Analytical Electron Microscopy, AEM).

El estudio mediante HR-TEM se ha realizado en tres microscopios electrónicos de transmisión:

- Philips CM-20 STEM del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada con un voltaje de aceleración de 200 kV, dotado de un filamento de hexaboruro de lantano (LaB_6) y con una resolución máxima entre puntos de 2.7 Å. El portamuestra empleado es de doble inclinación y bajo fondo. Además, está equipado con un detector de estado sólido de dispersión de energía de rayos-X EDAX con ventana ultrafina y detector de Si(Li) que permite detectar cualitativamente elementos ligeros hasta el boro.
- JEOL JEM 2100 del Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid, con un voltaje de aceleración de 200 kV, un cañón de electrones termiónico de LaB_6 y una resolución entre puntos de 2.5 Å. El portamuestra empleado es de doble inclinación. Además, está equipado con un sistema de microanálisis por XEDS (OXFORD INCA).
- JEOL JEM 300F del Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid, con un voltaje de aceleración de 300 kV, un cañón de electrones de emisión de campo de tipo Schottky y una resolución entre puntos de 1.7 Å. El portamuestra empleado es de doble inclinación. Además, esta equipado con un sistema de microanálisis XEDS (OXFORD INCA).

Para el estudio de los minerales de la arcilla mediante HR-TEM se han seleccionado una serie de muestras sobre la base de los datos previos obtenidos mediante XRD, XRF, SEM y EMPA. En la preparación de las muestras para HR-TEM se ha partido de láminas delgadas de 30 μm de grosor, sin cubrir y realizadas con un pegamento sensible al calor, el bálsamo de Canadá. Estas láminas se han estudiado con el microscopio óptico para establecer las áreas donde pegar los aros de Cu con resina epoxy. Tras 24 horas, estos aros se pueden despegar de la lámina delgada por calentamiento. La realización de las láminas delgadas y la colocación, separación y limpieza de aros de Cu se han llevado a cabo en el laboratorio de láminas delgadas y de mineralogía de arcillas, respectivamente, ambos en el Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada.

Posteriormente, los aros de Cu se han sometido a un proceso de adelgazamiento mediante bombardeo iónico en un adelgazador CIO MILL Mod. "Gatan" del Laboratorio de preparación de muestras minerales del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Finalmente, los aros de Cu se han metalizado con carbono en la unidad de evaporación con carbón HITACHI del Laboratorio de preparación de muestras biológicas del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

La rutina de trabajo en el HR-TEM ha consistido en:

- Elección de un área de la muestra, donde por el contraste de la imagen, se aprecie que está bien adelgazada y que puede contener distintas fases minerales.

- A continuación, para la obtención de imágenes de alta y baja magnificación es necesaria la orientación de la muestra mediante SAED. La SAED informa sobre la orientación, parámetros cristalográficos, grado de perfección y demás características de la red recíproca cristalina.
- Una vez orientada la zona de estudio se ha tomado una imagen de transmisión en contraste de fase de magnificación baja (entre 8000x y 60000x).
- Seguidamente, se han llevado a cabo los microanálisis sobre cada uno de los minerales (o fases con distinto contraste en la imagen de baja magnificación). Los AEM se han realizado con una ventana de (0.10 x 0.02) μm en modo de microscopía electrónica de transmisión por barrido (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM) para minimizar los efectos de difusión y volatilización y poder estandarizar adecuadamente las condiciones de medida. La ventana se orienta paralelamente al alargamiento de los minerales. Con el fin de evitar al máximo el problema de la volatilización de alcalinos (K, Na) se han empleado dos tiempos de conteo: 30 y 100 s (Nieto *et al.*, 1996). En un AEM se obtiene un espectro donde se muestran las proporciones atómicas de los elementos presentes. En el Philips CM-20 STEM, las intensidades de los picos del espectro se han transformado en concentraciones determinando los factores K de transformación a partir de los patrones: albita (para Na), moscovita y biotita (para K), albita, espesartita, y moscovita (para Al), biotita y olivino (para Fe y Mg) y titanita (para Ca y Ti). El % atómico de los elementos se ha calculado siguiendo el procedimiento de Cliff y Lorimer (1975). El JEOL JEM 2100 y JEOL JEM 300F no poseen patrones y, por tanto, solo se han obtenido espectros.
- Finalmente, a cada fase analizada se le ha tomado la SAED, seguida de una o varias imágenes de alta magnificación (100000x a 300000x) en contraste de fase, es decir, utilizando el rayo transmitido y varios de los difractados.

Las imágenes de alta resolución y las SAED se han analizado y tratado con el programa de tratamiento de imágenes ImageJ.

Las fórmulas estructurales de las micas (moscovita, paragonita, margarita, e intermedias sodo-potásicas o sodo-cálcicas) y de la pirofilita se han normalizado a 22 cargas negativas, $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ y las fórmulas estructurales de las cloritas e interestratificados clorita-vermiculita a 28 cargas negativas, $\text{O}_{10}(\text{OH})_8$.

Los símbolos de los minerales empleados en la redacción de esta memoria son los recomendados por la IMA (Whitney y Evans, 2010) salvo para los siguientes casos:

Carbonatos: C

Mica intermedia sodo-potásica: Na-K

Mica intermedia sodo-cálcica: Na-Ca

Interestratificado: ML

Para la traducción de los términos de microscopía electrónica se ha seguido el glosario de Nieto y Rodríguez Gallego (2000). De acuerdo con estos autores, para las siglas correspondientes a técnicas instrumentales utilizadas en la redacción de esta memoria de tesis se ha optado por las abreviaturas en inglés.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Capítulo 4. RESULTADOS



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

*Sección 4.1. Caracterización diagenética y metamórfica de grado
bajo en el Complejo Gomáride y Unidades de Federico*



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

4.1. Caracterización diagenética y metamórfica de grado bajo en el Complejo Gomáride y Unidades de Federico

4.1.1. Introducción

El conjunto de procesos geoquímicos y las condiciones P - T que transforman una roca sedimentaria detrítica en una roca metamórfica han sido normalmente poco estudiado y comprendido tanto por los investigadores de la sedimentología como para los de la petrología metamórfica. A partir de la década de los 60, el auge de estudios regionales de la mineralogía de arcillas, en relación con el metamorfismo de grado muy bajo, contribuyó al desarrollo de métodos que han permitido establecer el proceso y condiciones P - T en la transición diagénesis-metamorfismo de grado muy bajo y que se basan fundamentalmente en el estudio hasta la escala nanométrica de las asociaciones minerales y en la determinación, sobre todo, de ciertos parámetros cristalquímicos como la cristalinidad de la illita (Índice de Kübler) y el componente fengítico y el parámetro b de las micas dioctaédricas, previamente mencionados y definidos en el Capítulo 1 (Introducción) y en el Capítulo 3 (Metodología) de esta Tesis.

El estudio de detalle de las relaciones entre los filosilicatos en rocas pelíticas o de origen clástico fino bajo condiciones de diagénesis a metamorfismo de grado muy bajo ha permitido establecer varias secuencias de reacción de filosilicatos, de entre las que las más comunes son: 1) serie di-esmectita \rightarrow moscovita, 2) serie tri-esmectita \rightarrow clorita y 3) serie de caolinita \rightarrow pirofilita (Merriman y Peacor, 1999). Aunque otros minerales ocasionales (clorita di, trioctaédrica, paragonita, margarita, pirofilita y cloritoide) son también marcadores importantes de esta transición.

La metodología basada en criterios mineralógicos, químicos y estructurales, tal y como se ha comentado previamente, se ha aplicado para analizar la evolución metamórfica en la transición del Complejo Alpujárride al Complejo Maláguide en la Cordillera Bética (Abad *et al.*, 2003; Lázaro *et al.*, 2003; Ruiz Cruz *et al.*, 2005; Ruiz Cruz *et al.*, 2006). En este caso, se han empleado criterios petrográficos y las características cristaloquímicas de las micas blancas potásicas y de los filosilicatos paragenéticos para determinar la evolución metamórfica en las rocas clásticas y metapelitas permo-triásicas del Complejo Gomáride y Unidades de Federico de la Cordillera del Rif, parte marroquí y más meridional del Orógeno Bético-Rifeño. Aunque estos materiales han sido estudiados por distintos autores en las últimas décadas (Didon *et al.*, 1973; Baudelot *et al.*, 1984; Chalouan y Michard, 1990; Bouybaouène, 1993; Zaghloul, 1994; Bouybaouène *et al.*, 1995; Martín-Algarra *et al.*, 1995; Chalouan, 1996; Goffé *et al.*, 1996; Michard *et al.*, 1997; Vidal *et al.*, 1999; Diez, 2000; Martín-Algarra *et al.*, 2000; Anahna, 2012) la aproximación ha sido más de carácter estructural, paleoestratigráfico y paleogeográfico y no mineralógica y/o petrológica. Por tanto, una caracterización como la que aquí se presenta, con el uso de técnicas de microscopía electrónica (además de XRD y microscopía óptica) para la

identificación de procesos minerales en rocas clásticas puede ser de gran interés para completar el estudio y conocimiento de esta zona del Orógeno Bético-Rifeño, así como para facilitar la comparación de procesos minerales a ambos lados del orógeno y contribuir de manera más global a la comprensión de algunos episodios de la orogenia alpina.

4.1.2. Muestras

En esta sección se incluyen los resultados de la caracterización petrográfica de las 64 muestras de la secuencia permo-triásica de las unidades gomárides y de las Unidades de Federico que afloran en el anticlinal de Fnideq y el antiformal de Beni Bousera (Fig. 4.1.1) y que fueron muestreadas y preparadas tal y como se ha descrito en el Capítulo 3 (Metodología). La localización, litología y ensayos realizados de las muestras seleccionadas aparecen en la tabla del apéndice I.

4.1.3. Asociaciones minerales

Con el fin de introducir la mineralogía de las distintas unidades antes de presentar los resultados del estudio petrográfico de detalle realizado en las rocas clásticas del Complejo Gomáride y las Unidades de Federico, a continuación se hace una sucinta descripción de las asociaciones minerales identificadas en las distintas unidades haciendo especial hincapié en el contenido y naturaleza de los filosilicatos.

a) Complejo Gomáride

La composición mineralógica de todas las muestras de las unidades gomárides incluye cuarzo, feldespatos y filosilicatos (Tabla 4.1.1). Además, algunas de las muestras más profundas de la Unidad de Koudiat Tizian presentan carbonatos (dolomita o calcita). La hematita aparece en todos los materiales de colores rojizos.

Los diagramas de XRD obtenidos de las fracciones finas muestran que la asociación de filosilicatos en la unidad superior del Complejo Gomáride (Unidad de Beni Hozmar) se caracteriza por la presencia de illita, caolinita y proporciones menores de interestratificados illita/esmectita y clorita. En la Unidad de Koudiat Tizian, la illita es el filosilicato que predomina en todas las muestras junto a minerales del grupo de la caolinita (caolinita y/o dickita) y cantidades subordinadas de clorita trioctaédrica y/o sudoita. A medida que se profundiza en esta unidad, la caolinita va siendo reemplazada por dickita (Tabla 4.1.1). De tal manera que la asociación de filosilicatos de la unidad inferior (Unidad de Aakaili) es dickita, illita y, en menor medida, sudoita. En esta unidad aparece illita intermedia Na-K, identificada en la zona de la reflexión 004 de las micas blancas (Fig. 4.1.2.a).

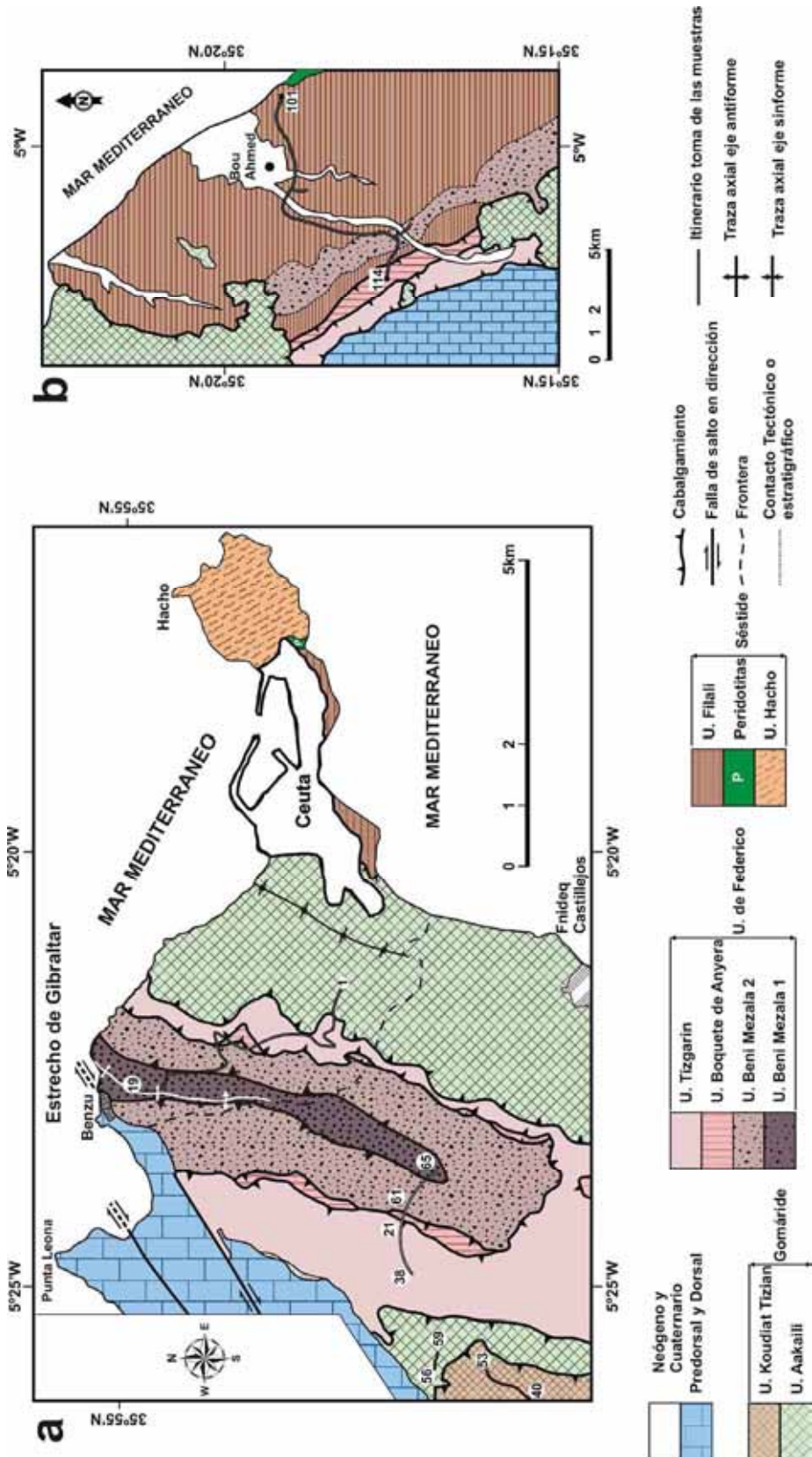


Figura 4.1.1. Zona de estudio en el anticlinal de Beni Mezala, en la región de Ceuta-Fnideq (**a**, Sector norte) y en el antiforme de Beni Bousera, en la región de Bou Ahmed (**b**, Sector sur). Los números indican los extremos del intervalo de muestras recogidas a lo largo de cada uno de los itinerarios marcados en la figura. Modificada de Kornprobst (1974) y Kornprobst y Duran-Delga (1985).

Tabla 4.1.1. Litología, mineralogía, KI de la fracción <2 μm secada al aire y solvatada con EG (KI EG), politipo y parámetro b de las illitas de las muestras estudiadas en el Complejo Gomáride. n.d.= no determinado. KI expresado en $\Delta^\circ 2\theta$.

Muestras	Litología	Asociación Mineral	KI	KI EG	politipo	b (Å)	b 2-20	b <2 μm
<i>Unidad de Beni Hozmar</i>								
BH-1	Arenisca roja	Qz, Kfs, Pl, Hem, Ilt, Kln, I/S	1.50	0.75	2M ₁ – 1M	n.d.		
BH-2	Arenisca parda	Qz, Kfs, Ilt, Kln	0.62	0.56	2M ₁ – 1M	n.d.		
BH-3	Arenisca roja	Qz, Kfs, Hem, Ilt, Kln, Chl, I/S	0.77	0.53		n.d.		
<i>Unidad de Koudiat Tizian</i>								
MG-40	Arenisca clara	Qz, Kfs, Pl, Ilt, Chl	0.37	0.43	2M ₁ – 1M	n.d.		
MG-41	Arenisca roja	Qz, Kfs, Hem, Ilt	n.d.	n.d.		n.d.		
MG-42	Arenisca roja	Qz, Kfs, Hem, Ilt, Kln	0.58	0.53		n.d.		
MG-43	Arenisca clara	Qz, Kfs, Ilt	0.80	0.85		n.d.		
MG-44	Lutita roja	Qz, Kfs, Pl, Hem, Ilt, Chl	0.65	0.59		9.0204	9.0096	
MG-45	Arenisca roja	Qz, Kfs, Hem, Ilt	1.13	1.11		9.0114	9.0138	
MG-46	Arenisca roja	Qz, Kfs, Pl, Dol, Hem, Ilt, Chl	0.92	0.83	2M ₁ – 1M	9.0138	9.0162	
MG-47	Arenisca roja	Qz, Kfs, Pl, Dol, Hem, Ilt, Chl, Kln	0.92	0.80	2M ₁ – 1M	9.0048	9.0078	
MG-48	Siltita roja	Qz, Kfs, Pl, Hem, Ilt, Kln, Dck, Sud	0.46	0.47	2M ₁ – 1M	8.9958	9.0072	9.0138
MG-49	Arenisca roja-violácea	Qz, Kfs, Pl, Hem, Ilt, Chl, Kln, Dck, Sud	0.47	0.43	2M ₁	9.0006	9.0048	9.0114
MG-50	Arenisca roja-violácea	Qz, Kfs, Pl, Hem, Ilt, Chl, Kln, Dck, Sud	0.51	0.47	2M ₁	9.0024	9.0006	9.0024
MG-51	Arenisca roja-violácea	Qz, Kfs, Pl, Cal, Hem, Ilt, Chl, Dck, Sud	0.51	0.47	2M ₁	9.0006	9.0006	9.0072
MG-52	Conglomerado rojo	Qz, Hem, Ilt, Dck	0.76	0.79		n.d.	n.d.	n.d.
<i>Unidad de Aakaili</i>								
MG-56	Arenisca violácea	Qz, Kfs, Pl, Hem, Ilt, Ilt Na-K, Dck, Sud	0.64	0.51	2M ₁	n.d.		
MG-57	Lutita roja-violácea	Qz, Kfs, Pl, Hem, Ilt, Ilt Na-K, Dck, Sud	0.85	0.82	2M ₁	8.9982		

b) Unidades de Federico

La composición mineralógica de la unidad superior de Federico (Tizgarín) incluye cuarzo, feldespatos y filosilicatos, además de carbonatos en el conglomerado y en la arenisca amarilla de esta unidad (Tabla 4.1.2). Al igual que en las muestras gomárides, la hematites está

solo presente en las muestras rojizas. La asociación de filosilicatos en la Unidad de Tizgarín se caracteriza por la presencia de illita, pirofilita y pequeñas proporciones de dickita, illita intermedia Na-K (Fig. 4.1.2.b), clorita trioctaédrica y sudoita (Tabla 4.1.2). Los diagramas de XRD indican que todas las muestras de las escamas tectónicas inferiores, tanto en la Unidad de Boquete de Anyera como en la Unidades de Beni Mezala, están constituidas por cuarzo, feldespato, mica blanca potásica y clorita, tanto trioctaédrica como di, trioctaédrica. En ocasiones, aparecen pequeñas cantidades de paragonita y pirofilita, así como mica blanca intermedia Na-K (Fig. 4.1.2.c-d). En las muestras más profundas de la Unidad de Beni Mezala se han identificado, de forma ocasional, margarita y cloritoide o bien talco, vermiculita e interestratificados clorita/vermiculita. La filita y esquisto más profundos de la Unidad de Beni Mezala de la zona sur muestran cordierita, andalucita y granate.

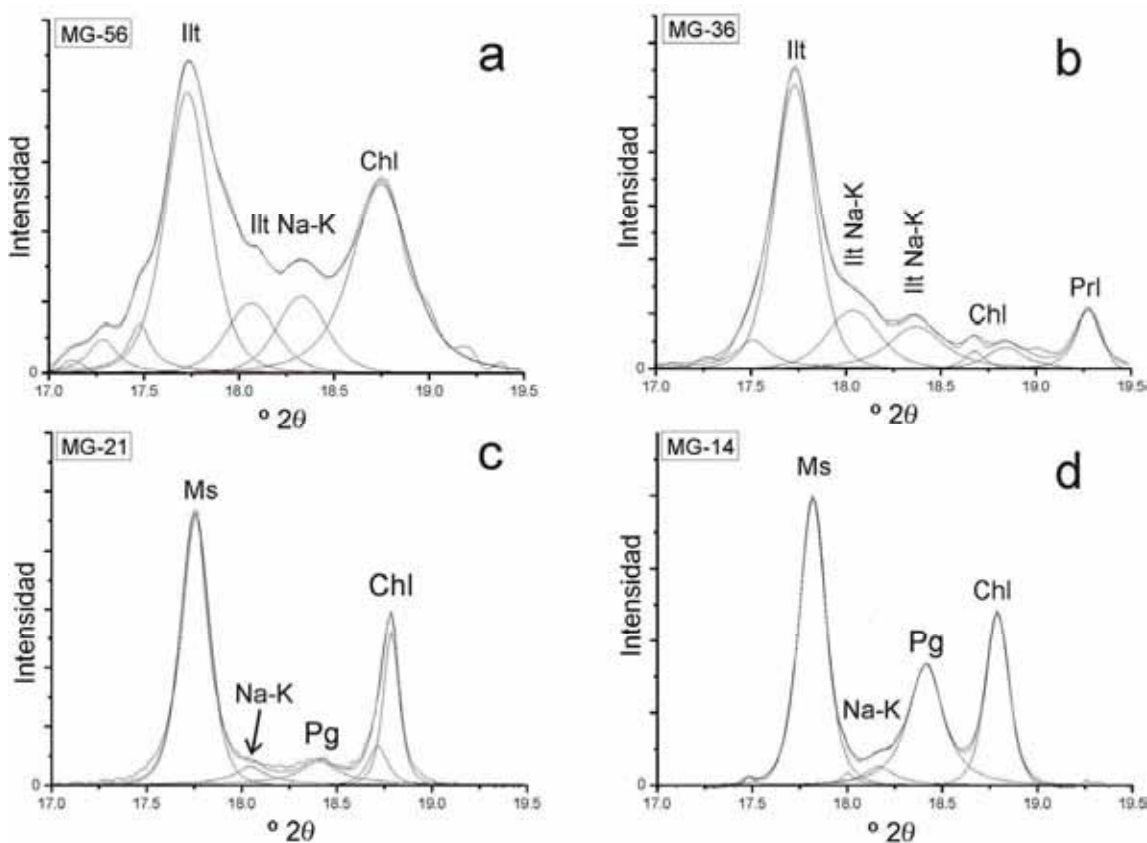


Figura 4.1.2. Deconvolución en la zona de las reflexiones basales secundarias de las micas de los diagramas de XRD de los agregados orientados <2 μ m. **a:** MG-56, Unidad Aakaili (Complejo Gomáride). **b:** MG-36, Unidad de Tizgarín (Unidad de Federico superior). **c:** MG-21, Unidad de Boquete de Anyera (Unidad de Federico medio). **d:** MG-14, Unidad de Beni Mezala-1 (Unidad de Federico más profunda).

Tabla 4.1.2. Litología, mineralogía, KI de la fracción <2 μm secada al aire y solvatada con EG (KI EG), politipo y parámetro b de las micas blancas potásicas de las muestras estudiadas en las Unidades de Federico. n.d.= no determinado. KI expresado en $\Delta^{\circ}2\theta$.

Muestra	Litología	Asociación Mineral	KI	KI EG	politipo	b 2M ₁	b 3T
<i>Unidad de Tizgarín</i>							
MG-38	Arenisca rosa	Qz, Kfs, Pl, Hem, Ilt, Na-K, Chl	0.29	0.31	2M ₁	8.9958	
MG-37	Filita-Lutita rojo-violácea	Qz, Kfs, Pl, Hem, Ilt, Dck, Prl, Sud	0.39	0.43	2M ₁	8.9958	
MG-36	Conglomerado claro	Qz, Kfs, Pl, Dol, Cal, Ilt, Na-K, Dck, Prl, Chl, Sud	n.d.		2M ₁	n.d.	
MG-35	Filita-Lutita rojo-violácea	Qz, Kfs, Pl, Hem, Ilt, Prl, Chl	0.43	0.47	2M ₁	8.9916	
MG-34	Arenisca amarilla	Qz, Kfs, Pl, Ilt, Dck, Prl	0.35	0.39	2M ₁	9.0006	
<i>Unidad de Boquete de Anyera</i>							
MG-23f	Filita violácea	Qz, Kfs, Pl, Hem, Ms, Pg, Na-K, Chl, (Sud)	n.d.		2M ₁	9.0026	
MG-23	Segregación de cuarzo	Qz, Cal, Hem, Ms, Chl	n.d.		2M ₁	n.d.	
MG-22	Filita verde	Qz, Kfs, Pl, Ms, Na-K, Pg, Chl	0.37	0.38	2M ₁	9.0048	
MG-21	Filita violácea	Qz, Kfs, Pl, Hem, Ms, Na-K, Pg, Chl, (Sud)	0.29	0.30	2M ₁	9.0024	
MG-11	Filita azul humo	Qz, Kfs, Hem, Ms, Chl	0.22	0.21	2M ₁ - 3T	9.0114	9.0474
MG-11''	Segregación de cuarzo	Qz, Kfs, Hem, Ms, Chl			2M ₁ - 3T	9.0162	9.0318
MG-11'	Cuarcita blanca	Qz, Kfs, Ms, Chl	0.21	0.21	2M ₁ - 3T	9.0096	9.0474
MG-7	Cuarcita blanca	Qz, Kfs, Ms, Chl	0.21	0.21	2M ₁ - 3T	n.d.	n.d.
MG-8	Filita azul-verdosa	Qz, Kfs, Ms, Chl	0.21	0.21	2M ₁ - 3T	9.0096	9.0432
MG-9	Filita azul-verdosa	Qz, Kfs, Hem, Ms, Chl	0.21	n.d.	2M ₁ - 3T	9.0204	9.0432
MG-10	Filita azul humo	Qz, Kfs, Hem, Ms, Chl	0.22	0.20	2M ₁ - 3T	9.0228	9.0474
<i>Unidad de Beni Mezala-2 (norte)</i>							
MG-61	Cuarcita blanca	Qz, Kfs, Dol, Ms	0.22	0.23	2M ₁ - 3T	9.0270	9.0498
MG-62	Filita azul humo	Qz, Kfs, Hem, Ms, Chl, (Sud)	0.23	0.23	2M ₁ - 3T	9.0228	9.0546
<i>Unidad de Beni Mezala-1 (norte)</i>							
MG-19	Cuarcita amarilla	Qz, Kfs, Pl, Ms	0.25	0.25	2M ₁	9.0138	
MG-18	Esquisto claro	Qz, Kfs, Pl, Hem, Ms, Tlc, Vrm, Chl/Vrm, Klin	0.24	0.25	2M ₁	9.0294	
RMG-18	Esquisto claro	Qz, Kfs, Pl, Hem, Ms, Tlc, Vrm, Chl/Vrm, Klin	n.d.		n.d.	n.d.	
RMG-18v	Segregación de cuarzo	Qz, Sud, Chl/Vrm, Klin	n.d.		n.d.	n.d.	
MG-18'	Esquisto claro	Qz, Kfs, Pl, Hem, Ms, Chl	0.29	0.26	2M ₁	9.0270	
MG-17	Filita azul oscuro	Qz, Kfs, Hem, Ms, Chl	0.23	0.22	2M ₁ - 3T	9.0024	9.0432

Continuación Tabla 4.1.2.

Muestra	Litología	Asociación Mineral	KI	KIEG	politipo	b 2M ₁	b 3T
MG-16	Filita azul oscuro	Qz, Kfs, Hem, Ms, Pg, Chl	0.22	0.23	2M ₁	9.0072	
MG-15	Filita azul oscuro	Qz, Kfs, Pl, Hem, Ms, Na-K, Pg, Chl	0.27	0.28	2M ₁	9.0138	
MG-14	Filita azul oscuro	Qz, Pl, Hem, Ms, Na-K, Na-Ca, Pg, Prl, Chl	0.27	0.27	2M ₁	8.9916	
MG-14'	Segregación de cuarzo	Qz, Pl, Hem, (Pmp), Act, Ep, Ms, Vrm	n.d.			n.d.	
MG-13	Filita azul oscuro	Qz, Kfs, Pl, Hem, Ms, Na-K, Pg, Chl	0.31	0.31	2M ₁	9.0048	
MG-13'(v1)	Segregación de cuarzo	Qz, Pl, Hem, Pmp, Act, Ep, Ms, Vrm	n.d.			n.d.	
MG-13'(v2)	Segregación de cuarzo	Qz, Pl, Pmp, (Act), Ep, Ms, Vrm	n.d.			n.d.	
RMG-13Df	Filita azul oscuro	Qz, Pl, Pmp, Ep, Ms, Vrm	n.d.		2M ₁	9.0048	
RMG-13Fv	Segregación de cuarzo y plagioclasa	Qz, Pl, Pmp, Ep, Ms, Chl, Vrm	n.d.			n.d.	
RMG-13Af	Filita azul oscuro	Qz, Kfs, Pl, Hem, Ms, Pg, Na-K, Chl	n.d.		2M ₁	9.0024	
RMG-13Av	Segregación de cuarzo y cianita	Qz, Ky, Cld, Ms, Na-Ca, Chl	n.d.			n.d.	
MG-12	Cuarcita	Qz, Kfs, Ms, Chl, Vrm	0.24	0.26	2M ₁ - 3T	9.0270	n.d.
MG-63	Esquisto gris	Qz, Kfs, Hem, Ms, Chl, (Sud)	0.26	0.25	2M ₁	9.0270	
MG-63'	Segregación de cuarzo	Qz, Kfs, Ms, Chl	n.d.			n.d.	
MG-64	Esquisto negro	Qz, Kfs, Hem, Ms, Chl, (Sud)	0.23	0.23	2M ₁ - 3T	9.0228	9.0546
MG-65	Esquisto azul humo	Qz, Kfs, Hem, Ms, Chl	0.23	0.23	2M ₁ - 3T	9.0210	9.0450
<i>Unidad de Beni Mezala (sur)</i>							
MP-107	Filita azul humo	Qz, Pl, Ky, Ms, Na-K, Pg, Na-Ca, Mrg, Kln, Chl	0.27	0.28	2M ₁	9.0006	
MP-108	Filita azul humo	Qz, Pl, Ms, Na-K, Pg, Kln, Chl	0.31	0.33	2M ₁	8.9916	
MP-109A	Filita-esquisto azul humo	Qz, Pl, And, Cord, Ms, Kln, Prl, Chl	0.25	0.25	2M ₁	9.0024	
MP-109B	Esquisto azul humo	Qz, Kfs, Pl, Grt, Ms, Chl	0.24	0.24	2M ₁	9.0072	
MP-109C	Segregación de cuarzo y cianita	Qz, Pl, Ky, Cld, Ms, Chl	n.d.			n.d.	
MP-109C PB	Segregación de cuarzo y cianita	Qz, Pl, Ky, Cld, Ms, Na-K, Na-Ca, Mrg, Prl, Chl	n.d.			n.d.	

4.1.4. Petrografía

El estudio petrográfico se ha realizado en rocas de granulometría gruesa de las distintas unidades (conglomerados y areniscas) y en filitas, esquistos y venas sinfoliares de las Unidades de Federico.

a) Conglomerados

Los conglomerados son constituyentes frecuentes de las unidades gomárides, donde aparecen generalmente en la base de las secuencias y también de la unidad superior de Federico (Unidad de Tizgarín) (Fig. 4.1.3.a-b). Los conglomerados, muy similares a los que se encuentran en la base del Complejo Maláguide, en la Zona Bética (Martín Algarra, 1987; Ruiz Cruz, 1996; Ruiz Cruz *et al.*, 2006) presentan un esqueleto constituido por clastos de cuarzo mono y policristalino (Fig. 4.1.3.c-d y Fig. 4.1.3.e-f, respectivamente) y fragmentos de rocas metamórficas (filitas, esquistos, cuarcitas y meta-areniscas) (Fig. 4.1.4.a-b) y sedimentarias (lutitas rojas, liditas y cherts) (Fig. 4.1.4.c-d). La matriz de estas rocas supone más de un 15% y varía desde arenosa hasta limo-arcillosa (Fig. 4.1.5). Está constituida por los mismos componentes que la trama y, de forma accesoria, por granos de feldespatos, óxidos de hierro y minerales pesados. Los cementos son de cuarzo sintaxial, arcillosos y de óxidos de hierro. Además, en el conglomerado de la Unidad de Tizgarín aparece cemento carbonatado.

Más del 90% de los clastos que componen el esqueleto de los conglomerados son cuarzoes, cherts y meta-areniscas. Los clastos de cuarzo presentan una gran heterogeneidad en tamaños (desde 2.45x1.40 mm de los cuarzoes monocristalinos a 6.5x4.5 mm de los cuarzoes policristalinos) y morfologías. La mayoría son cilíndricos, de esfericidad baja-media y sub-angulares los de mayor tamaño y sub-redondeados, los de menor tamaño. Los fragmentos líticos son heterométricos (2.10x1.00 mm a 24.00x5.00 mm) y de gran variabilidad morfológica, la mayoría son elipsoidales, aunque los hay también rectangulares (Fig. 4.1.3.b) con esfericidad media y sub-redondeados. En la Figura 4.1.3.a y b se muestran dos de los conglomerados estudiados. En estas dos imágenes se puede apreciar el tamaño, la morfología y la naturaleza de alguno de los fragmentos de rocas que los constituyen.

Los granos de cuarzo y fragmentos líticos que constituyen la matriz arenosa son muy heterométricos (entre 0.24x0.10 mm a 1.62x0.70 mm), de formas muy diversas (mayoritariamente prolado-cilíndrico) y esfericidad media. Los feldespatos y los óxidos de hierros detríticos, escasos, son de menor tamaño que los granos de cuarzo y se caracterizan por presentar esfericidad alta y ser sub-redondeados.

El contacto entre los distintos constituyentes de los conglomerados es puntual en el Complejo Gomáride o cóncavo-convexo, en la Unidad de Tizgarín. El principal agente cementante es el cuarzo. Este aparece como recrecimiento sintaxial de los granos constituyentes del esqueleto y matriz de los conglomerados (Fig. 4.1.3.d; 4.1.4.a-b; 4.1.5.a-b).

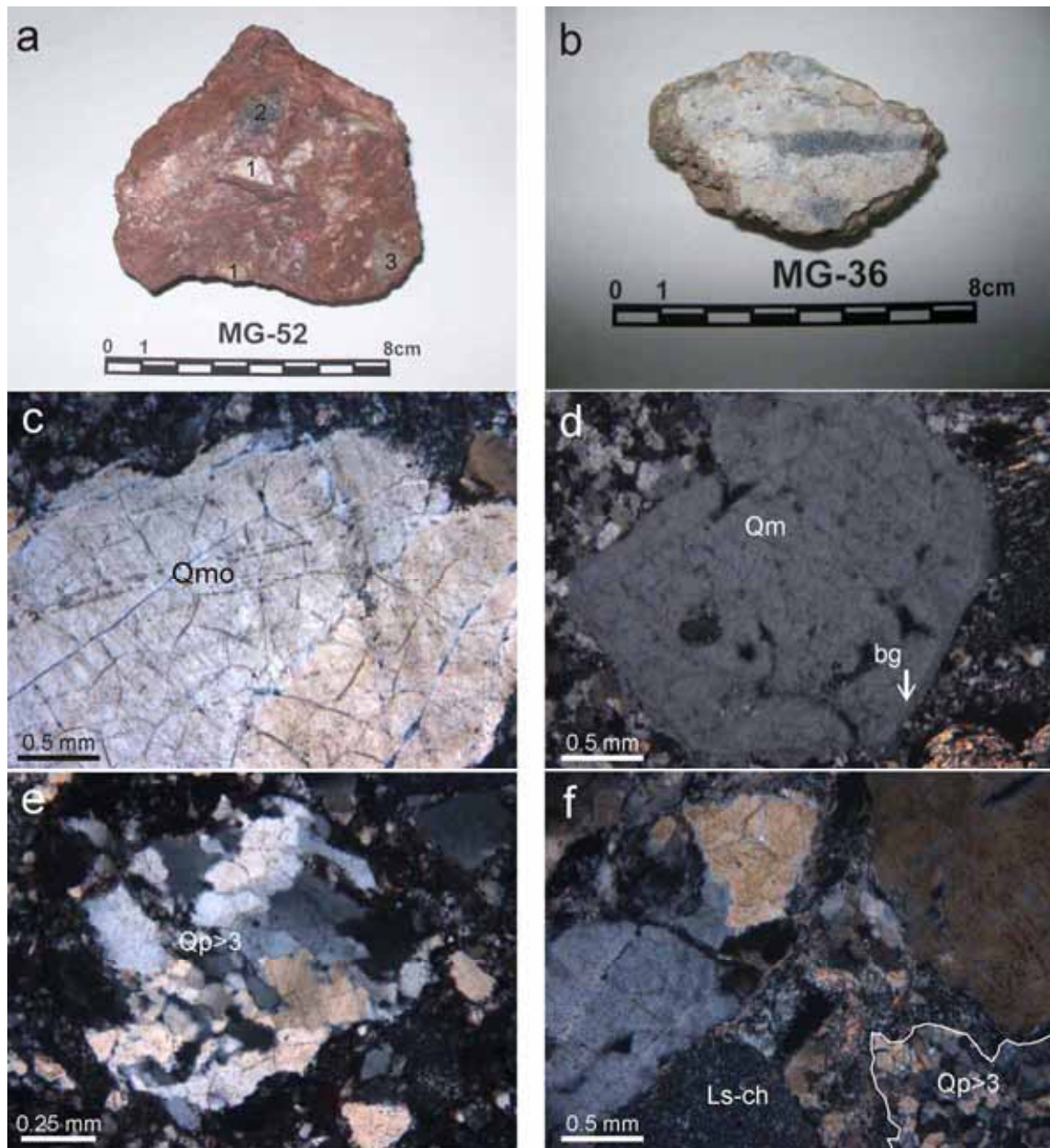


Figura 4.1.3. Imágenes a distintas escalas de los conglomerados estudiados en el Complejo Gomáride y en la Unidad de Tizgarín. **a:** Conglomerado del Complejo Gomáride en el que se aprecia el tamaño, la morfología y la naturaleza de algunos fragmentos de rocas (1, fragmento de cuarcita; 2, fragmento de roca metamórfica; 3, fragmento de roca sedimentaria). **b:** Conglomerado claro de la Unidad de Tizgarín. **c:** Clasto de cuarzo monocristalino con extinción ondulante (Qmo) del esqueleto del conglomerado del Complejo Gomáride. **d:** Clasto de cuarzo monocristalino (Qm); bg: borde de grano original; el cemento de cuarzo syntaxial recrece el grano de cuarzo original. **e:** Clasto de cuarzo policristalino con más de tres constituyentes (Qp). **f:** Esqueleto del conglomerado de la Unidad de Tizgarín, donde se observan clastos de cuarzo monocristalino, clastos de cuarzo policristalino (Qp) y un clasto de fragmento lítico sedimentario (Ls-ch).

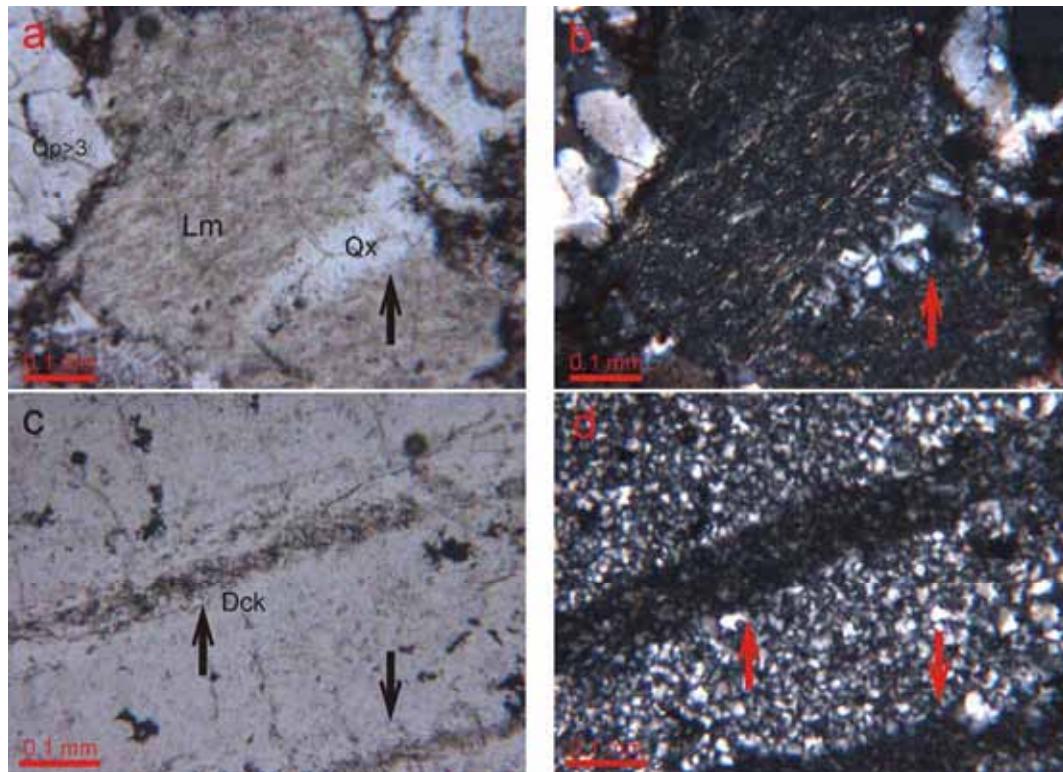
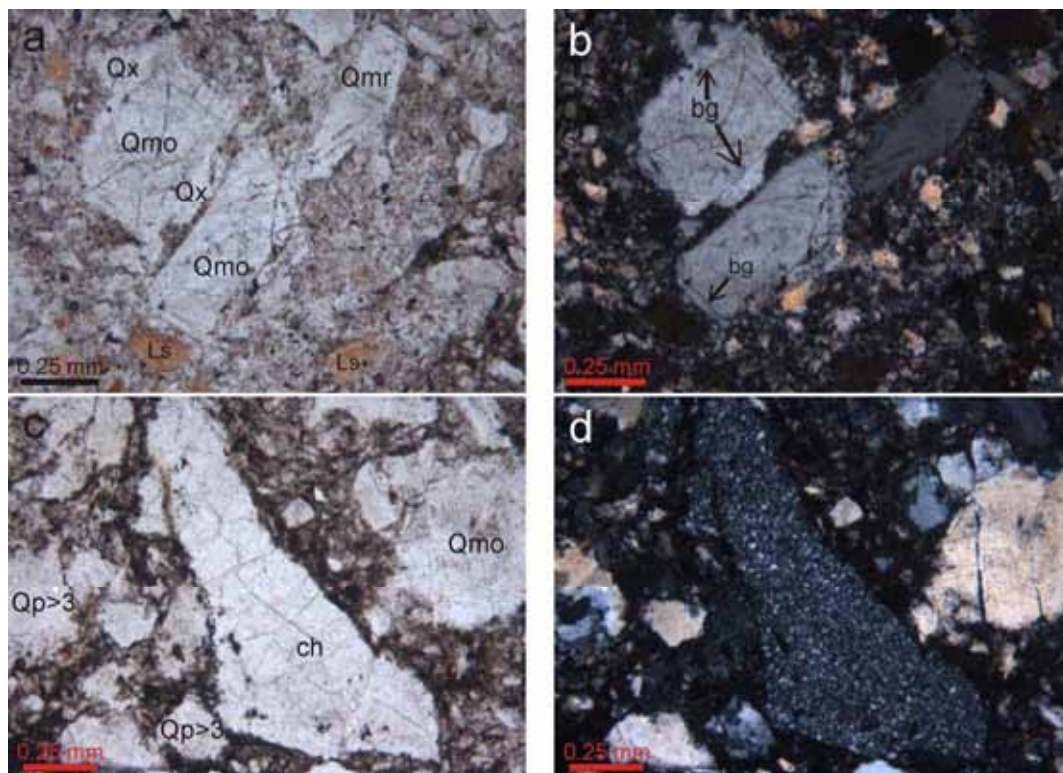


Figura 4.1.4. Imágenes al microscopio óptico mostrando las características petrográficas de los fragmentos líticos de los conglomerados del Complejo Gomáride. **a y b:** Fragmento lítico metamórfico (Lm), nótese la fractura rellena de cemento de cuarzo (señalado con flechas), sin y con analizador, respectivamente. **c y d:** Interior de un fragmento de chert con fracturas paralelas rellenas de cemento caolínítico (señalado con flechas), sin y con analizador, respectivamente.



El cemento arcilloso, muy escaso, aparece rellenando los poros entre granos (Fig. 4.1.6.a-e) y las fracturas de los clastos del esqueleto y de la matriz (Fig. 4.1.4.c-d; Fig. 4.1.6.f-g). En el conglomerado del Complejo Gomáride el cemento arcilloso está constituido por agregados laminares de minerales del grupo de la caolinita formando vermículos (Fig. 4.1.4.c-d; Fig. 4.1.6.a-b; f-g) y en el conglomerado de la Unidad de Tizgarín el cemento arcilloso más común es de clorita fibroso-radiada, de mayor tamaño, colores claros y color de interferencia gris. Esta parece haber crecido, junto con la illita y la pirofilita a partir de los minerales del grupo de la caolinita (Fig. 4.1.6.c-e).

En resumen, los conglomerados del Complejo Gomáride y de la Unidad de Tizgarín son muy heterométricos y de carácter poligénico. Se pueden clasificar como paraconglomerados extraformacionales oligomícticos según la clasificación de Pettijohn (1975), posteriormente modificada por Boggs (1992, 2009).

La diferencia fundamental entre los conglomerados de las unidades gomárides y los de la Unidad de Tizgarín, además del color (rojo en las unidades gomárides y claro en la Unidad de Tizgarín) es la mineralogía del cemento. En los conglomerados gomárides dominan los minerales del grupo de la caolinita (Fig. 4.1.6.a-b; f-g) mientras que en los conglomerados de Tizgarín son comunes también las cloritas fibroso-radiadas, illita y pirofilita (Fig. 4.1.6.c-e).

b) Areniscas

Las areniscas aparecen distribuidas a lo largo de toda la secuencia gomáride y de Federico. El color en muestra de mano va cambiando de tonos rojos intensos en las unidades gomárides a ocre y blanquecinos a medida que aumenta la profundidad de las escamas tectónicas de las Unidades de Federico.

El estudio petrográfico muestra una moderada diversidad de términos para las areniscas del Complejo Gomáride y de la Unidad de Tizgarín que, según la clasificación de Pettijohn *et al.* (1987), se ciñe a los términos de cuarzoarenitas (>95% cuarzo), sublitarenitas y subarcosas. El cuarzo muestra tamaños de grano entre 0.1x0.05 mm y 0.5x0.3 mm. El contacto de los granos suele ser muy heterogéneo, desde puntual a incluso suturados. La forma de los granos de cuarzo es muy heterogénea (cilíndrica, laminar, discoidal e incluso esférica) en distintas muestras y dentro de una misma arenisca. Lo mismo ocurre con la esfericidad y la redondez. La mayoría presentan granos con baja-media esfericidad y de sub-angulares a sub-redondeados. A pesar de todo lo dicho, se puede considerar que estas areniscas están de moderadamente a muy bien granoclasificadas.

← **Figura 4.1.5.** Detalle al microscopio óptico de la matriz arenosa pobremente seleccionada de los conglomerados del Complejo Gomáride. **a y b:** Granos de cuarzo monominerálicos con extinción homogénea (Qmr) y ondulada (Qmo) de tamaño mayor, recrecidos (bg, borde de grano original; Qx, cemento de cuarzo syntaxial que recrece el grano de cuarzo original) junto a fragmentos líticos sedimentarios (Ls), granos de cuarzo, minerales pesados y óxidos de hierro de tamaño limo-arcilloso, sin y con analizador, respectivamente. **c y d:** Fragmento lítico sedimentario (ch: chert), cuarzo monocristalino con extinción ondulante (Qmo) y cuarzoes policristalinos con más de tres constituyentes (Qp>3), sin y con analizador, respectivamente.

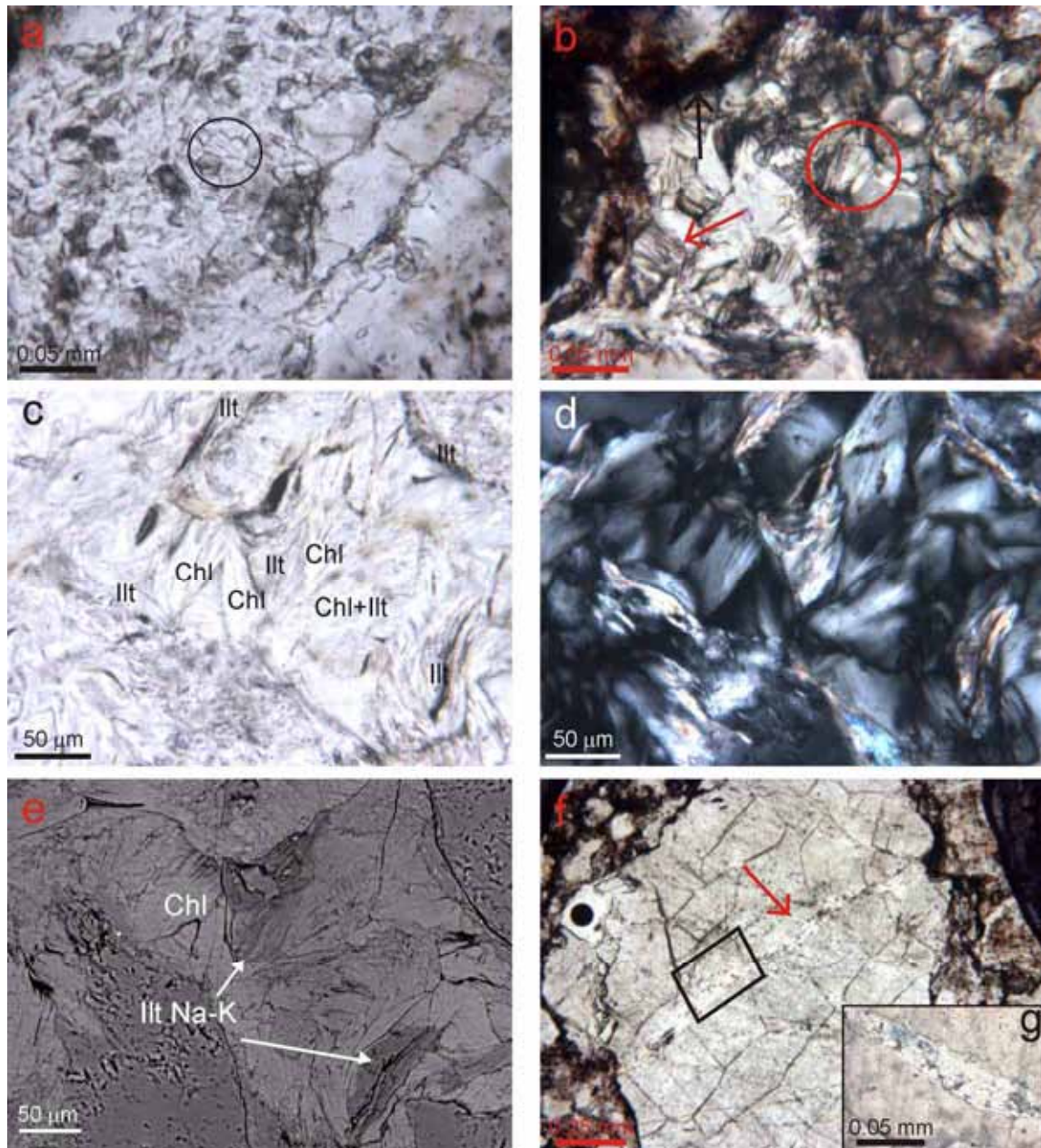


Figura 4.1.6. Imágenes al microscopio óptico de los cementos arcillosos que aparecen en los conglomerados del Complejo Gomáride y de la Unidad de Tizgarín. **a** y **b**: Detalle del cemento arcilloso (*pore filling*) del conglomerado gomáride constituido por agregados laminares de caolinita formando vermiculos (flecha roja en **b**) o dispuestos en abanico (círculo negro y rojo en **a** y **b**). A la izquierda en **b** se visualiza un cemento ferruginoso opaco (flecha negra). **c** y **d**: Clorita fibroso-radiada junto a illita rellenando los poros en el conglomerado de la Unidad de Tizgarín, sin y con analizador, respectivamente. **e**: Imagen **c** y **d** en BSE. **f**: Cemento de agregados laminares de caolinita rellenando una grieta en un clasto de cuarzo monocristalino con extinción ondulante (→). **g**: Recuadro de la imagen **f** ampliado.

Los constituyentes detríticos son granos de cuarzo, feldespatos (sanidina y, en menores proporciones, oligoclasa), fragmentos líticos fundamentalmente metamórficos y grandes láminas de mica blanca y biotita verde (Fig. 4.1.7.a-c), además de clorita, biotita y moscovita aisladas (Fig. 4.1.7.d-f). Los granos de cuarzo, que en algunas de estas areniscas se encuentran muy fracturados, son mono y policristalinos, estos últimos en menor cantidad. En cuanto a los filosilicatos detríticos, estos son muy abundantes en las areniscas de la Unidad

de Koudiat Tizian y suelen aparecer acomodados al resto de granos detríticos que constituyen las areniscas. El estudio de las micas detríticas en estas areniscas mediante imágenes de BSE (Fig. 4.1.7.c y f) ha permitido comprobar que la presencia de transformaciones postdeposicionales, diagenéticas o metamórficas, son muy escasas en los cristales de moscovita (Fig. 4.1.7.c); sin embargo, en el caso de las micas blancas detríticas aisladas si que se observan los bordes claramente transformados (Fig. 4.1.7.f). Es más, los datos químicos presentados en los apartados 4.1.7.1 y 4.1.7.4 de esta sección sugieren posibles intercrecimientos con clorita. Otros minerales detríticos menos abundantes son turmalina, circón, rutilo y apatito. En las cuarcitas gomárides menos profundas es frecuente que haya granos detríticos parcial o completamente transformados a caolinita (Fig. 4.1.8. a-b).

La matriz de estas areniscas es muy escasa, la mayoría está constituida por cuarzo y el cemento es arcilloso rellenando la porosidad secundaria. El cemento arcilloso de las areniscas en las unidades gomárides menos profundas es, predominantemente, de naturaleza caolinítica. A medida que la profundidad aumenta en las unidades gomárides, las areniscas incrementan la cantidad de cemento arcilloso constituido por caolinita-dickita, illita y sudoita (Fig. 4.1.8.c-f). El paso a la Unidad de Tizgarín viene marcado por la transformación de la dickita a otros filosilicatos (Fig. 4.1.9). El cemento en esta unidad está constituido, fundamentalmente, por illita+clorita+pirofilita±dickita (Fig. 4.1.9). En general, los filosilicatos neoformados (illita, clorita y pirofilita) conservan la morfología de los minerales del grupo de la caolinita a partir de los cuales se formaron (Fig. 4.1.8.c-f; recuadro en la Fig. 4.1.9.a). Por su interés, la transformación de la dickita y su papel como precursora de otros filosilicatos es descrita con más detalle en la sección 4.2 de este capítulo. La presencia de hematites de grano muy fino es la causa del color rojo de las areniscas gomárides. En algunas de las areniscas de Koudiat Tizian se aprecia un cemento carbonatado, de naturaleza calcítica en unos casos y dolomítica, en otros.

Las areniscas de las unidades de Federico más profundas (Unidad de Boquete de Anyera y Unidad de Beni Mezala-2 y -1) son ortocuarcitas. Las diferencias más notables respecto a las areniscas de las unidades superiores se refieren al color (de colores claros) y a la textura.

La ortocuarcita menos profunda de la Unidad de Boquete de Anyera contiene una proporción muy baja de filosilicatos, ubicados en los huecos entre los granos de cuarzo (Fig. 4.1.10.a-c). Esta ortocuarcita deja ver granos de cuarzo de dimensiones menores a las areniscas de la Unidad de Tizgarín, de esfericidad alta y sub-redondeados o redondeados y de contactos suturados, entre los cuales aparecen mica blanca y clorita verde intercrecida siempre marcando una ligera lineación (Fig. 4.1.10.a-c). A medida que aumenta la profundidad en la Unidad de Boquete de Anyera, la foliación es cada vez más notable, marcada por bandas donde se concentran cristales de cuarzo policristalinos de tamaño medio ~ de 0.4x0.3 mm, con contactos suturados, morfologías de baja esfericidad y redondeadas y entre los que se sitúan las fases filosilicatadas y bandas en las que hay mayor concentración de filosilicatos y cuarz

de menor tamaño de alta esfericidad y bien redondeados (0.1x0.1 mm). Los filosilicatos incluyen fundamentalmente mica blanca y clorita verde paralelos a la foliación incipiente (Fig. 4.1.10.d-f). Los minerales accesorios de estas cuarcitas son hematites, rutilo, circón, apatito, magnetita y turmalina.

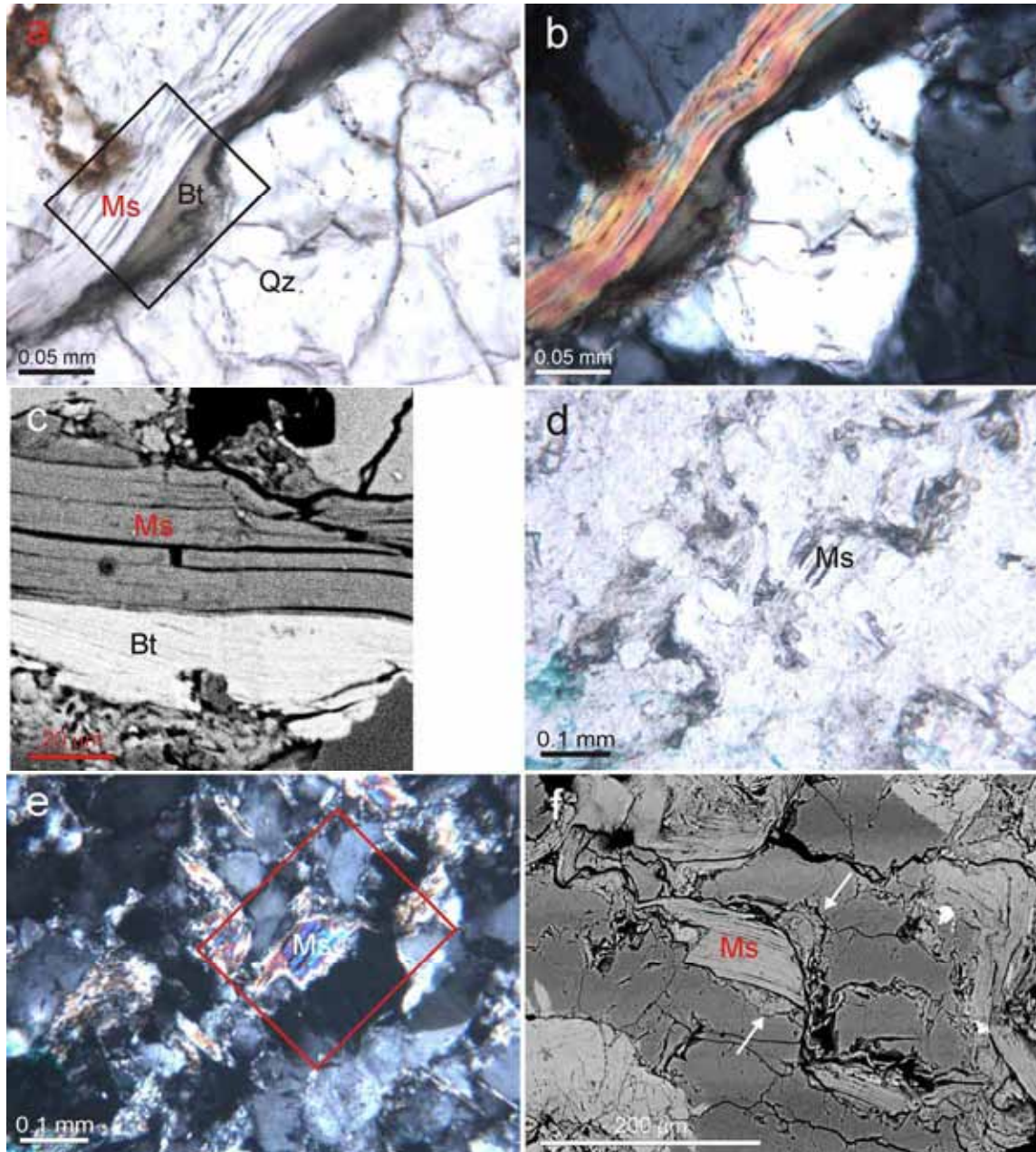


Figura 4.1.7. Micas detríticas de las areniscas del Complejo Gomáride. **a, b y c:** Lámina de biotita y moscovita detrítica al microscopio óptico (sin y con analizador, respectivamente) y al SEM. **d y e:** Imagen al microscopio óptico de moscovita detrítica aislada, sin y con analizador, respectivamente. **f:** Imagen de BSE de la moscovita detrítica aislada con los bordes transformándose.

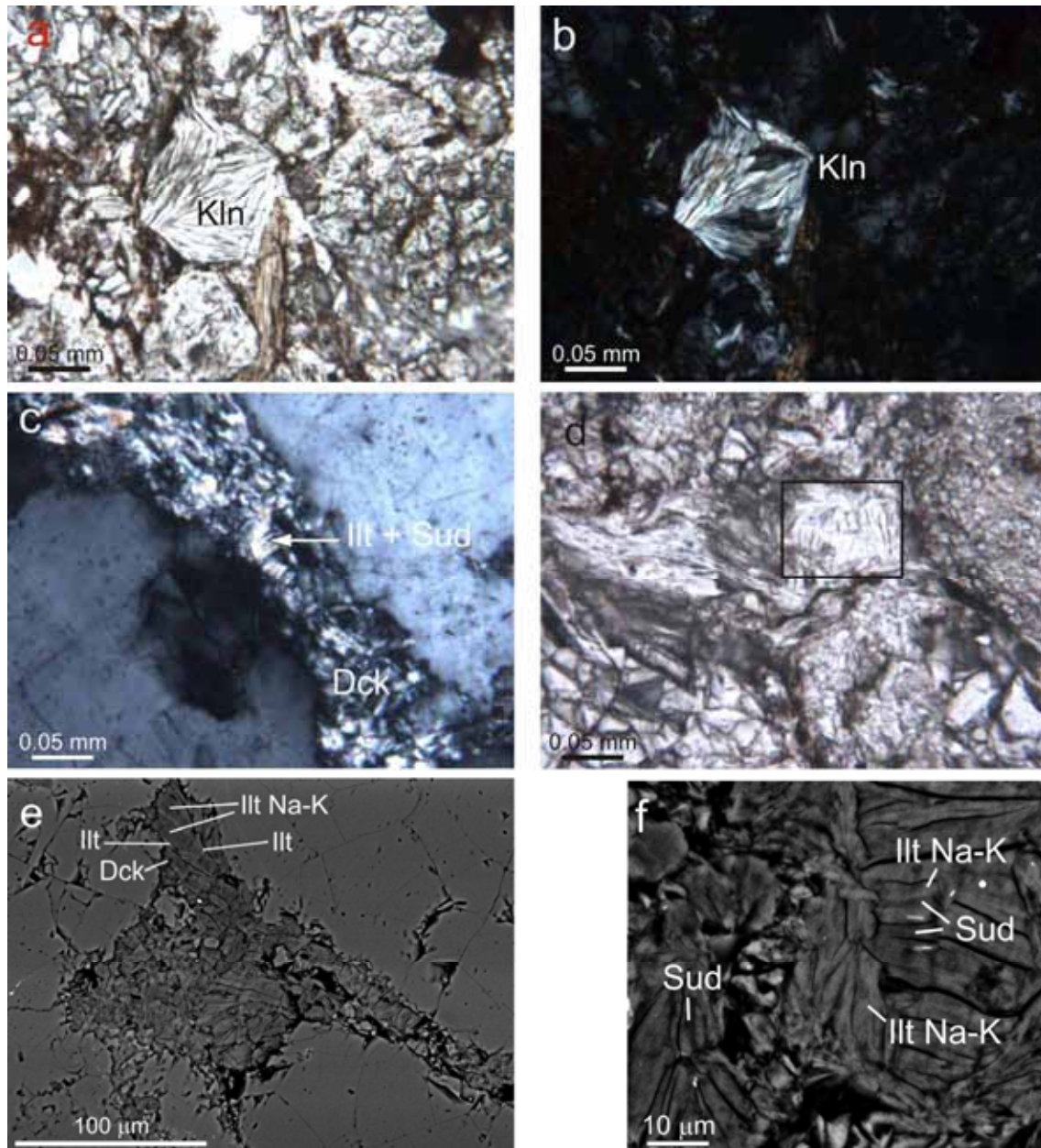


Figura 4.1.8. Imágenes al microscopio óptico y de BSE de los huecos rellenos de cemento arcilloso en las areniscas del Complejo Gomáride. **a y b:** Grano detrítico completamente caolinitizado, sin y con analizador, respectivamente. **c y d:** Imágenes de microscopio óptico con analizador de huecos rellenos de dickita, illita Na-K y sudoita de la arenisca del Complejo Gomáride inferior. **e:** Imagen de BSE de un hueco de la arenisca de la Unidad de Aakaili (Gomáride inferior) relleno de cemento arcilloso. **f:** Imagen de BSE del recuadro de la **d**. En todas las fotos, la textura del cemento es “pore-filling”.

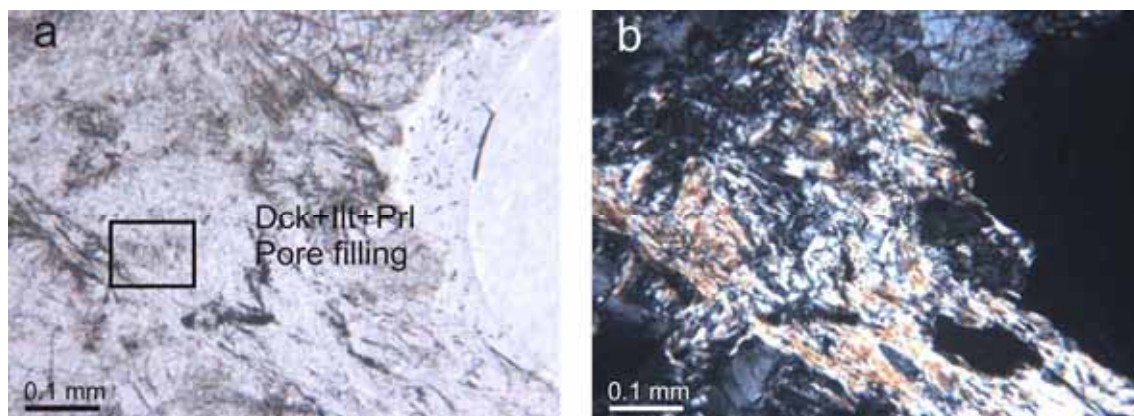
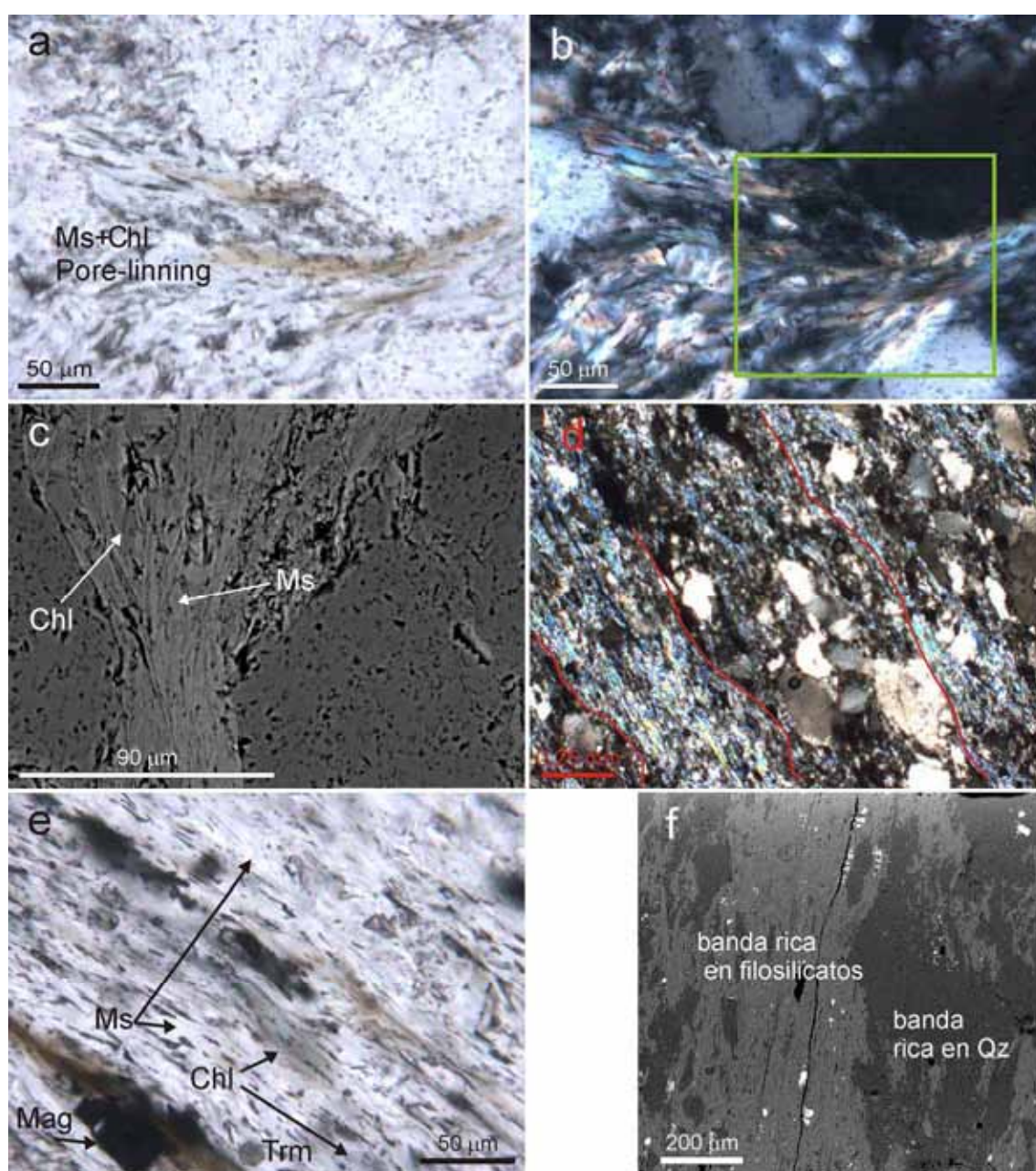


Figura 4.1.9. Imágenes al microscopio óptico y de BSE del cemento de la arenisca de la Unidad de Tizgarín. a y b: Huecos rellenos de dickita, illita y pirofilita, sin y con analizador, respectivamente.



Las ortocuarcitas de la Unidad de Beni Mezala se caracterizan por presentar textura granoblástica, con granos de cuarzo poligonales, micas blancas detríticas (Fig. 4.1.11.a), bordes suturados y un gran número de puntos triples entre los que aparece la mica blanca autigénica describiendo cierta lineación (Fig. 4.1.11.b-c). Los minerales accesorios de estas cuarcitas son hematites, rutilo, circón, apatito, magnetita y turmalina. A medida que la profundidad aumenta en la Unidad de Beni Mezala, las ortocuarcitas muestran una reducción del tamaño de grano de cuarzo y un desarrollo de fases filosilicatadas, fundamentalmente mica blanca potásica (Fig. 4.1.11.d).

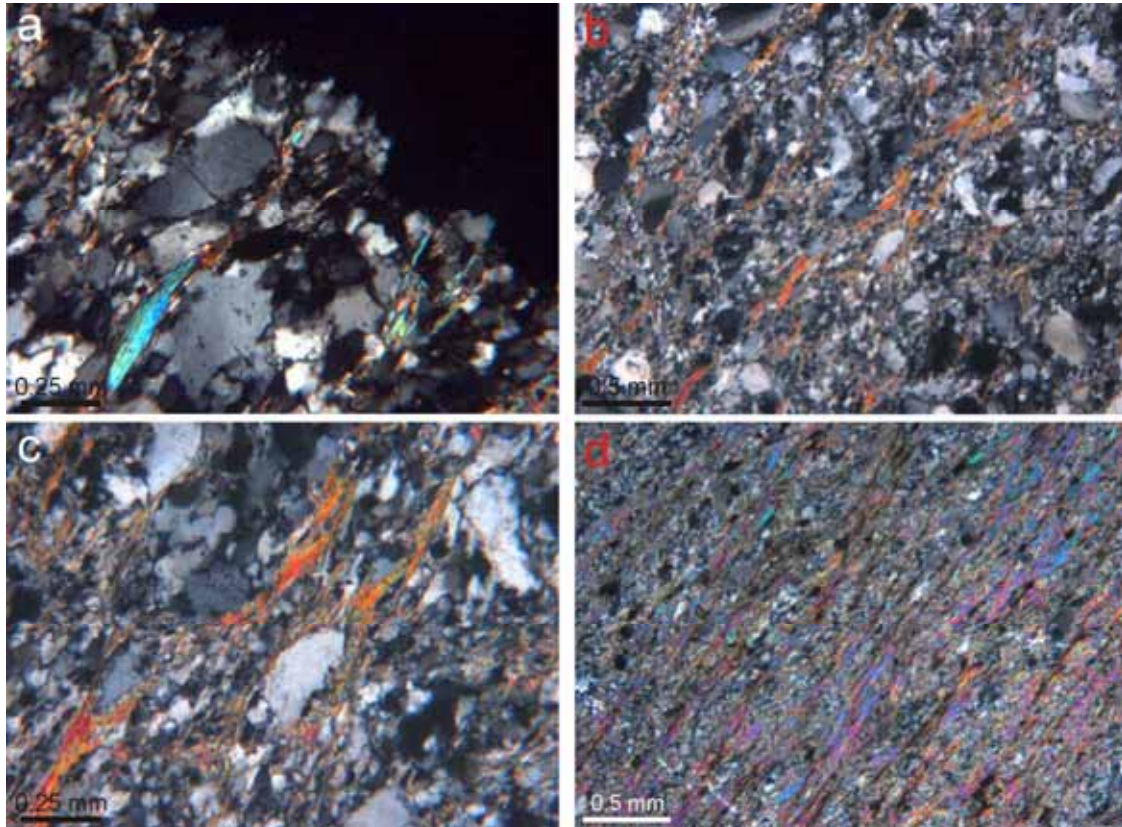


Figura 4.1.11. Imágenes de microscopio óptico con analizador de las cuarcitas de la Unidad de Beni Mezala. **a:** Mica blanca detrítica (color de interferencia azul; cuarcita Beni Mezala-2). **b y c:** Micas blancas autigénicas entre los granos de cuarzo describiendo una clara lineación (cuarcita Beni Mezala-2). **d:** Bandas de mica blanca entre los granos de cuarzo (cuarcita más profunda de Beni Mezala-1).

← **Figura 4.1.10.** Imágenes al microscopio óptico y de BSE de cuarcitas de la Unidad de Boquete de Anyera. Las imágenes **a y b** corresponden a una cuarcita poco profunda, donde la mica y la clorita se encuentran intercrecidas relleno los poros entre los granos de la trama. **c:** Imagen de BSE de la misma zona donde se observa mejor las relaciones texturales entre la clorita y la moscovita neoformada de esta arenisca. **d:** Alternancia de bandas de granos de cuarzo policristalino y bandas constituidas, mayoritariamente, por filosilicatos (cuarcita más profunda). **e:** Imagen detallada de una banda filosilicatada de la misma muestra de la imagen **d**, con micas y cloritas intercrecidas marcando la foliación y acompañadas de minerales accesorios (turmalina y magnetita). **f:** Imagen de BSE del bandeo mostrado en **d**.

c) Filitas, esquistos y venas sinfoliares

Las filitas y esquistos son las litologías predominantes en las unidades media e inferior de Federico (Unidad de Boquete de Anyera y Unidades de Beni Mezala).

Las filitas menos profundas de la Unidad de Boquete de Anyera, de tonos violáceos y verdes, muestran un tamaño de grano muy fino (del orden de varias decenas de μm) y una foliación principal (S_1) definida por mica blanca (mica blanca moscovítica, paragonítica y Na-K), clorita trioctaédrica, cuarzo, plagioclasa, rutilo y hematites (Fig. 4.1.12.a-b). Localmente, la foliación principal está a su vez deformada por una crenulación (Fig. 4.1.12.c-d). Las filitas más profundas, de color azul, están constituidas por mica blanca potásica, clorita, cuarzo, feldespato, rutilo y hematites (Tabla 4.1.2).

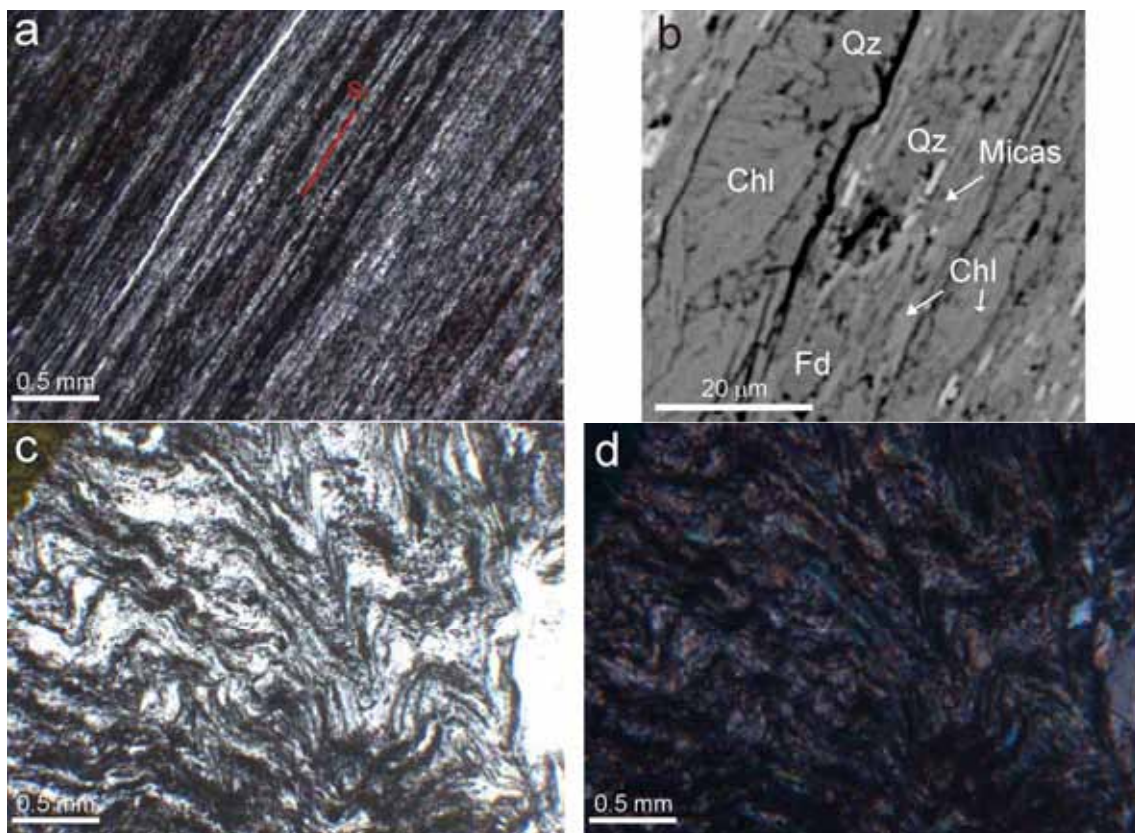


Figura 4.1.12. Imágenes de microscopio óptico de las filitas violáceas de la Unidad de Boquete de Anyera. **a:** Foliación principal (sin analizador). **b:** Imagen de BSE de la filita violácea menos profunda. **c** y **d:** Filita violácea donde se desarrolla una incipiente crenulación, sin y con analizador, respectivamente.

Por otra parte, las filitas de las Unidades de Beni Mezala incluyen también dos tipos con paragénesis diferentes. Las más abundantes son las filitas azules que aparecen constituidas por mica blanca y clorita verdosa, paralelas a la esquistosidad principal, además de cuarzo (tamaño $\sim 0.03 \times 0.04$ mm), feldespato potásico y albita (del orden del 5%) redondeados (Fig. 4.1.13.a). Como minerales accesorios se ha identificado hematites, rutilo, zircón, apatito, magnetita, epidota, turmalina y titanita. Además de la mica blanca concordante con la foliación principal, se pueden observar micas blancas oblicuas a la foliación,

presumiblemente posteriores a aquellas (Fig. 4.1.13.b-c). Algunas de las micas oblicuas a la foliación del sector norte muestran una curiosa distribución de dominios de mica potásica, micas blancas intermedias y mica sódica (paragonita), claramente diferenciables en las imágenes de BSE (Fig. 4.1.13.d-g).

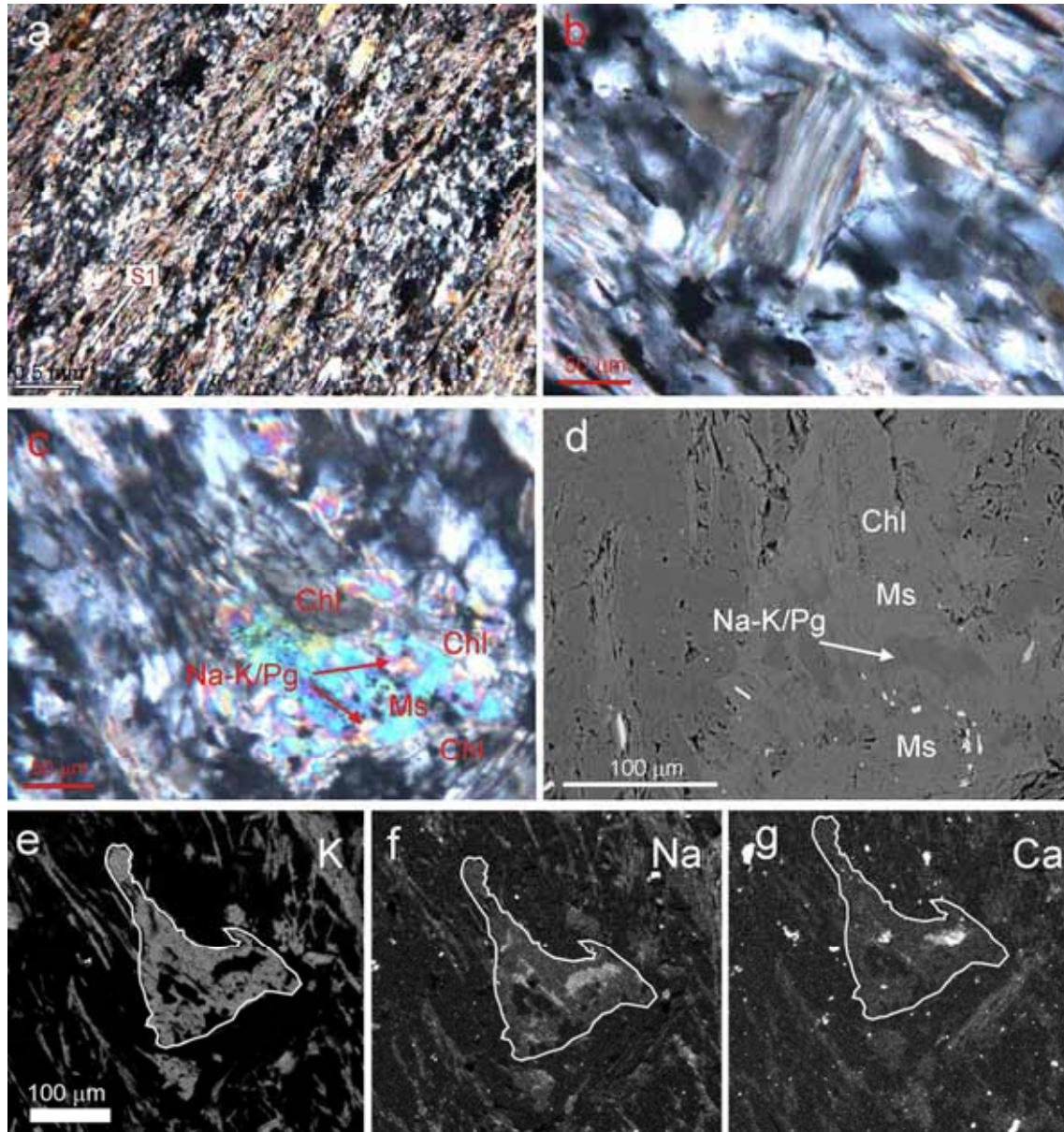


Figura 4.1.13. Imágenes de microscopio óptico y de BSE de las filitas azules de la Unidad de Beni Mezala en el sector norte. **a:** Filitas azules del norte, donde se observa la esquistosidad (S_1). **b:** Mica blanca oblicua a la foliación principal. **c:** Otro ejemplo de mica blanca oblicua a la foliación con dominios de mica blanca intermedia y paragonita. **d:** Imagen de BSE de la zona de la imagen **c**. **e, f y g:** Mapas composicionales de K, Na y Ca, mostrando la distribución zonada de las micas oblicuas ricas en Na y Ca, que aparece en la imagen **c** y **d**.

A medida que aumenta la profundidad en esta unidad, estas filitas presentan deformación por crenulación (Fig. 4.1.14.a-b). En el sector sur, las filitas muestran tonos más claros, y una crenulación más desarrollada (Fig. 4.1.14.c-d). En las rocas menos profundas aparece cianita y, a medida que aumenta la profundidad, se ha identificado andalucita,

cordierita y granate, éstos últimos en esquistos azulados. Como minerales accesorios se ha encontrado hematites (en las menos profundas), rutilo, zircón, apatito, magnetita, epidota, turmalina y titanita. El segundo tipo de filitas (solo halladas en Beni Mezala-1 en el sector norte) se caracteriza por una esquistosidad definida por la alternancia de bandas claras (con moscovita y cuarzo) y bandas más oscuras de pumpellyita y epidota (Fig. 4.1.14.e-f). Un estudio más detallado de esta filita junto a las venas sinfoliares que albergan se presenta en la sección 4.3.

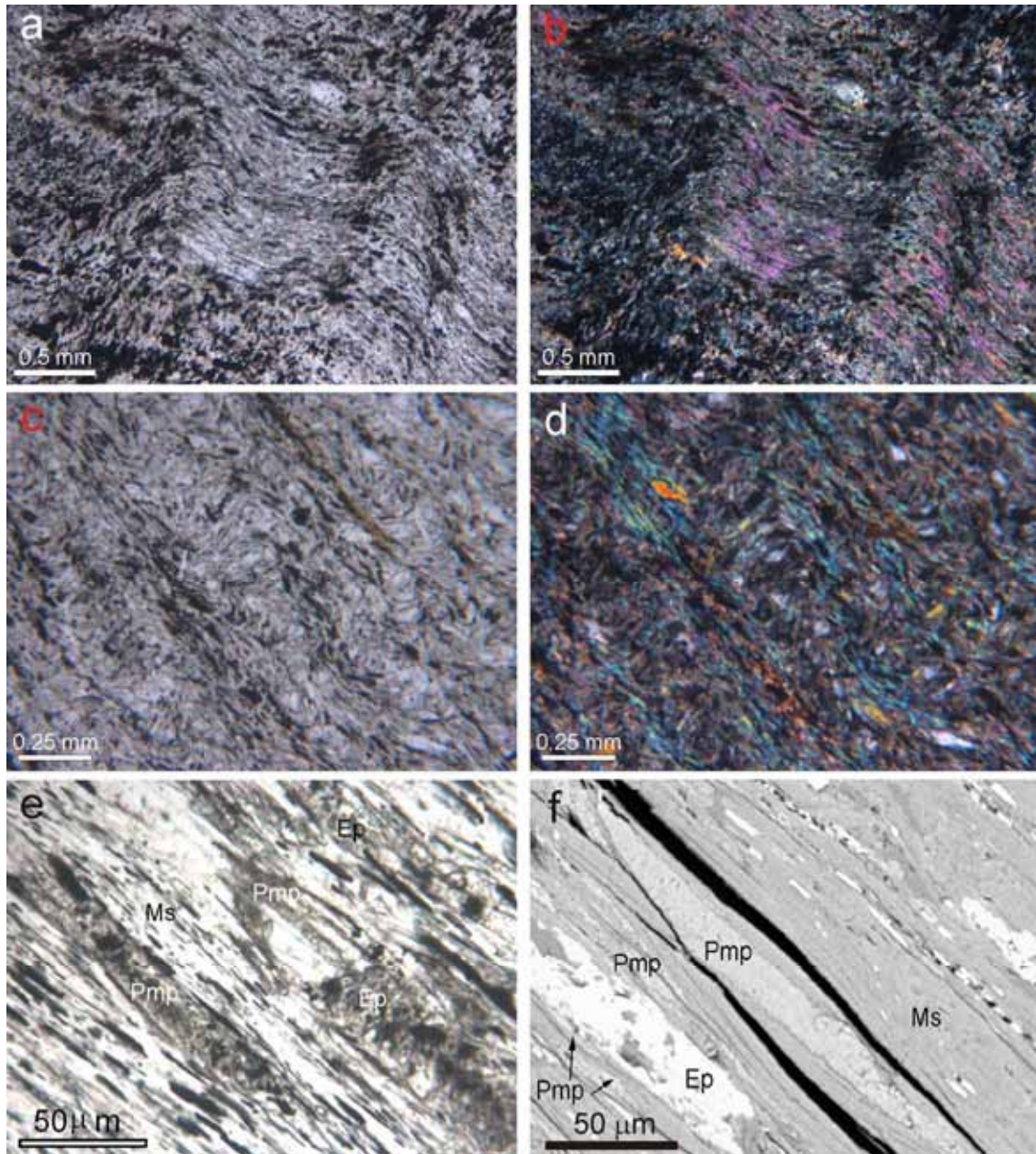


Figura 4.1.14. Imágenes de microscopio óptico y de BSE de las filitas azules de Beni Mezala. **a** y **b**: Filitas azules con crenulación (sector norte) sin y con analizador, respectivamente. **c** y **d**: Filitas azules con crenulación (sector sur) sin y con analizador. **e**: Filitas azules en las que se puede apreciar la mica blanca definiendo la foliación junto a cuarzo y a pequeñas bandas oscuras de pumpellyita y epidota. **f**: Imagen de BSE de la misma zona que la **e**.

Además de las filitas y esquistos azulados, en la Unidad de Beni Mezala-1 se han identificado localmente unos esquistos claros, por debajo de los niveles calcáreos, generalmente descritos en la bibliografía como calcosquistos (Bouybaouène, 1993). Estos esquistos aparecen formando bandas sub-paralelas claras y pardas deformadas, del orden del milímetro, con tamaños de grano muy pequeño (Fig. 4.1.15.a-b). El estudio mediante microscopía óptica y SEM (Fig. 4.1.15.c-e) indica que la mayoría de las áreas pardas (áreas verdes en la Fig. 4.1.15.e) están constituidas por micas blancas potásicas, con abundantes inclusiones de rutilo, definiendo la foliación y que aparecen junto a vermiculita, rutilo y feldespato potásico. Las bandas claras (Fig. 4.1.15.d y cuadrante superior derecho en la Fig. 4.1.15.e) consisten en granos pequeños de mica blanca desorientada, vermiculita, minerales del grupo de la caolinita, cuarzo y albita. Además, se han identificado unas pequeñas bandas más oscuras (una de ellas aparece en el cuadrado de la Fig. 4.1.15.a) constituidas principalmente por interestratificados clorita-vermiculita (área azul de la Fig. 4.1.15.e). El talco, identificado por XRD (Tabla 4.1.2, muestras MG-18 y RMG-18), no ha sido reconocido ni en microscopía óptica ni en las imágenes BSE y mapas de fases realizados a partir de mapas composicionales de Si, Ti, Al, Mg, Fe, Mn, Ca, Na, K, O de SEM (Fig. 4.1.15.e). Este hecho sugiere que el talco está intercrecido con otras fases a escala submicroscópica. Además, en los esquistos claros se ha identificado venas ricas en cuarzo y muy deformadas, el estudio mediante microscopía óptica sugiere que el mineral verde-marrón pleocrómico es clorita; sin embargo los datos de XRD y EDX-SEM indican que se trata de sudoita e interestratificado clorita-vermiculita con diferentes características deformacionales. La obtención de imágenes de BSE con la clorita con distintas características deformacionales (fracturas, pliegues, *etc.*) y la variabilidad química que presentó en un estudio de SEM preliminar ha motivado una investigación más detallada de estas venas con el objeto de caracterizar la evolución estructural y química mostrada en estas “cloritas” con la deformación. Los resultados de esta investigación se exponen en la sección 4.4.

A lo largo de toda la secuencia de Federico son comunes las venas sinfoliares de espesor variable, que aparecen en los tramos de filitas y esquistos. En su gran mayoría las venas son de cuarzo y contienen pequeñas proporciones de clorita verde fibroso-radiada (Fig. 4.1.16.a-b). Sin embargo, las venas de calcita y de plagioclasa son también comunes, especialmente en la unidad inferior (Beni Mezala). Precisamente, las asociaciones minerales encontradas en venas son las que han sido previamente utilizadas para definir la evolución metamórfica alpina durante el episodio de alta presión (Bouybaouène, 1993; Bouybaouène *et al.*, 1995; Michard *et al.*, 1997). Las venas identificadas en esta investigación, excluyendo aquellas que solo contienen clorita, pueden clasificarse en tres tipos principales:

1. Venas de cuarzo con actinolita, pumpellyita y epidota (venas de tipo-1; Fig. 4.1.16.c),
2. Venas de plagioclasa con pumpellyita y epidota (venas de tipo-2; Fig. 4.1.16.d),
3. Venas de cuarzo con cianita (venas de tipo-3; Fig. 4.1.16.e-f).

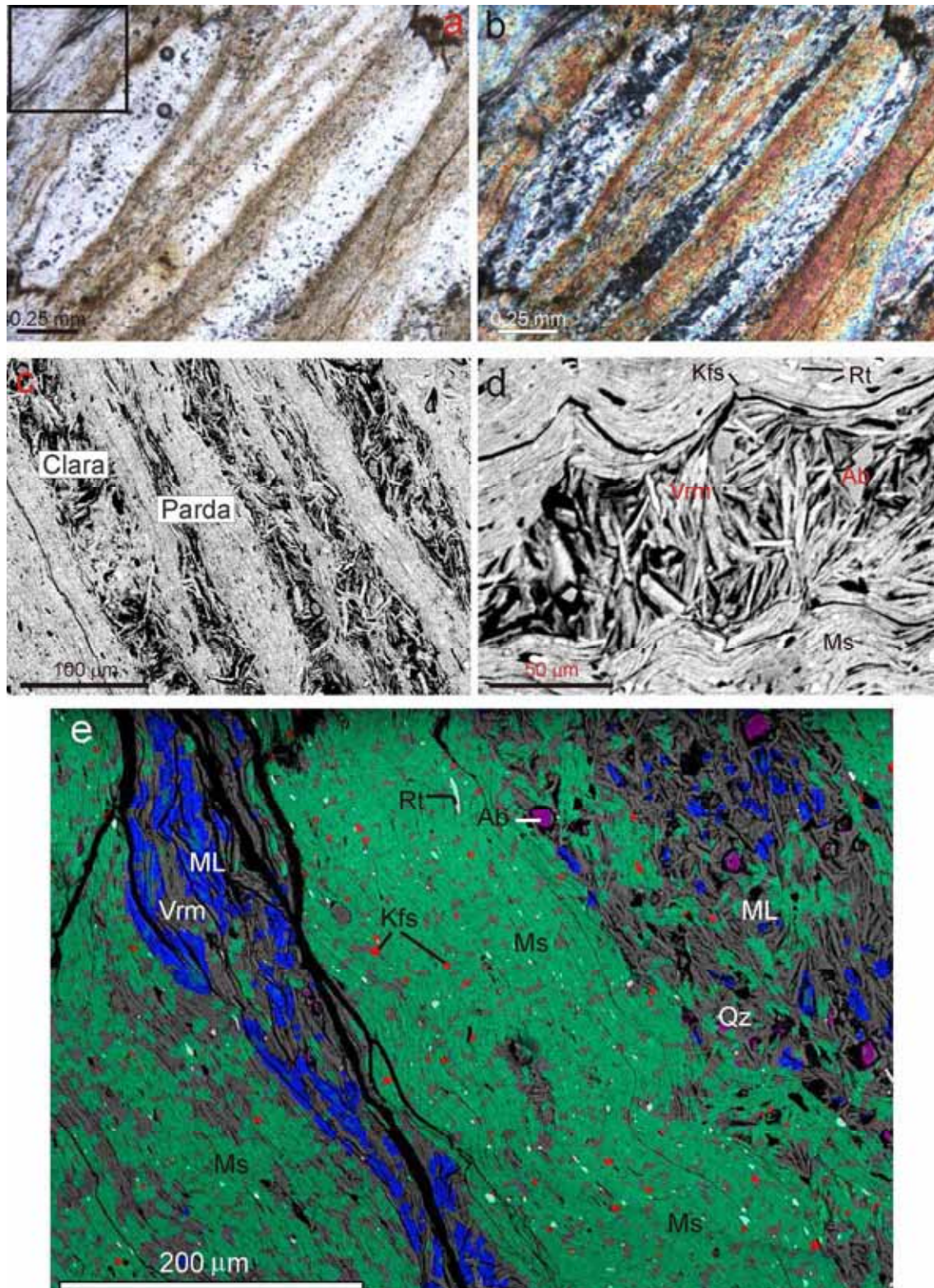


Figura 4.1.15. Imágenes al microscopio óptico (a y b) y de BSE (c y d) de los esquistos claros de la Unidad de Beni Mezala. **a, b y c:** Alternancia de bandas claras y pardas típica de estas muestras. **d:** Detalle de las bandas claras que aparecen en la imagen a. **e:** Mapa de fases. Las áreas azules son las más ricas en Mg aunque también contienen cantidades importantes de Al. Estas áreas están formadas por granos sub-paralelos de interestratificados clorita-vermiculita (ML). Las áreas verdes son ricas en micas blancas potásicas y se corresponden con las zonas pardas de la imagen a.

En las venas de tipo-3, la mica blanca aparece texturalmente en tres situaciones distintas: en equilibrio con la cianita, que muestra límites netos y sin bordes de reacción con ésta, (Fig. 4.1.16.e, Ms1), reemplazando a la cianita (Fig. 4.1.16.e, Ms2) e intercrecida con mica intermedia paragonita-margarita (sector norte) o margarita (sector sur) y, finalmente, mica blanca intercrecida con clorita, de tamaño de grano menor y en el límite entre el cuarzo y la cianita (Fig. 4.1.16.f, Ms3). Una investigación petrológica más detallada de los tres tipos de venas y las filitas que las albergan se presenta en la sección 4.3 de este capítulo.

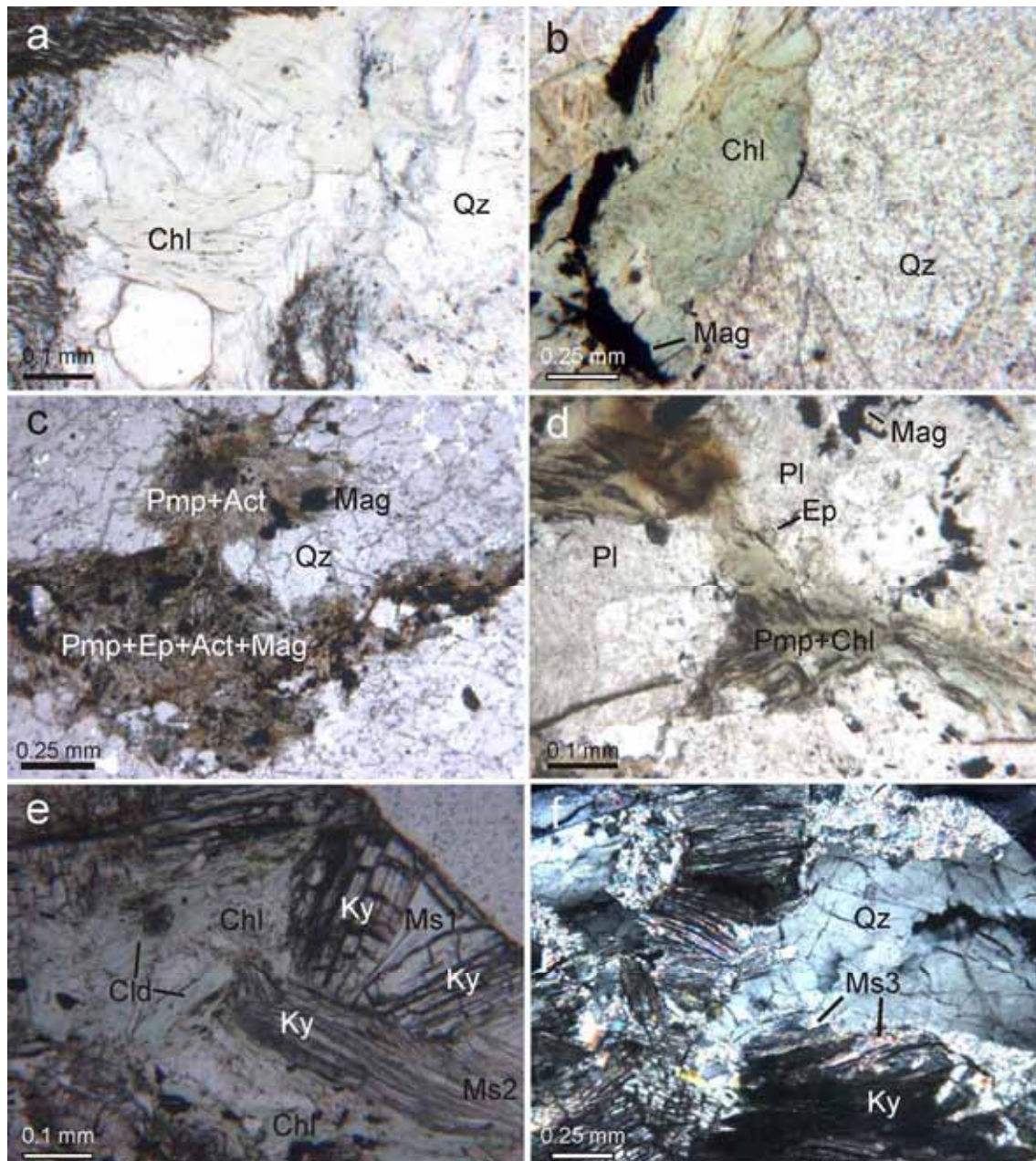


Figura 4.1.16. Imágenes al microscopio óptico de las venas de cuarzo de las Unidades de Federico. **a-b:** Segregación de cuarzo y clorita verde fibrosa. **c:** Agregado de minerales marrones-verdes (pumpellyita-actinolita-epidota) típicos de las venas de tipo-1. **d:** Agregado de minerales verdes (pumpellyita-epidota-clorita) en las plagioclasas, vena de tipo-2. **e:** Segregación de cuarzo con cianita donde se puede apreciar cloritoide y dos de los tres tipos de mica blanca que aparecen en las venas de tipo-3. **f:** Mica blanca que se desarrolla entre los cristales prismáticos de cianita y los de cuarzo (Ms3) de las venas de tipo-3.

4.1.5. Composición química de las muestras

Las tablas 4.1.3, 4.1.4 y 4.1.5 presentan los datos de XRF de muestras seleccionadas correspondientes al Complejo Gomáride y las Unidades de Federico, respectivamente. En las tablas se ha incluido información mineralógica para facilitar la correlación entre la composición química de roca total y las asociaciones minerales.

El contenido en SiO_2 depende, en buena medida, del contenido en cuarzo de las muestras; de tal manera que las areniscas y cuarcitas exhiben más SiO_2 , mientras que, en líneas generales, las rocas metapelíticas de las Unidades de Federico contienen menor cantidad de SiO_2 (Tabla 4.1.4 y Tabla 4.1.5). Por lo general, el contenido en Al_2O_3 estimado (contenido relativo del % en peso de Al_2O_3 frente al resto de % en peso de los distintos componentes químicos sin tener en cuenta el SiO_2 , TiO_2 , P_2O_5 y la LOI), es bastante similar en las muestras analizadas (50-60% en contenido relativo), a excepción de las areniscas de Tizgarín con un mayor contenido en Al_2O_3 ligado a la presencia de pirofilita y dickita, únicos constituyentes de las areniscas además del cuarzo detrítico. Además, en las venas de tipo-1 (MG-14', MG-13'v1, MG-13'v2), el alto contenido en Fe y Mg en el anfíbol, Fe y Ca en la pumpellyita y Ca en la epidota, hacen que el contenido relativo entre estos tres óxidos se iguale, disminuyendo el contenido en Al_2O_3 (Tabla 4.1.5). Por otra parte, en las venas de tipo-3 (RMG-13Av), el contenido relativo de Al_2O_3 es muy alto y está en correlación con la presencia en estas venas de cianita. Las muestras más ricas en CaO son aquellas que tienen carbonatos (MG-46 y MG-47; Tabla 4.1.3; Fig. 4.1.17) o silicatos cálcicos como la epidota-pumpellyita-actinolita (MG-14', MG-13'v1, MG-13'v2, RMG-13Df y RMG-13Fv; Tabla 4.1.5; Fig. 4.1.17). Por último, existe una correlación positiva entre la cantidad de Na_2O y la presencia de paragonita y/o plagioclasa. Es el caso de las muestras MG-23f, MG-22 y las filitas de Beni Mezala sur, en el caso de la paragonita o las muestras MG-46 a MG-50, con una cantidad relativamente alta de plagioclasa detrítica.

Las características químicas más significativas de las muestras analizadas por XRF pueden observarse con más claridad en los diagramas composicionales ACF-A'KF y AFM de las figuras 4.1.17 y 4.1.18, respectivamente.

En la Figura 4.1.17, que permite determinar la naturaleza de las rocas metamórficas, solo unas pocas muestras son muy ricas en CaO, las areniscas gomárides con carbonatos y las venas y filitas asociadas de la Unidad de Beni Mezala que contienen silicatos cálcicos. En general, las muestras, muy pobres en CaO y ricas en Al_2O_3 (> 50%), están representadas dentro del campo de las pelitas y filitas ricas en aluminio o muy cercanas a ella. El diagrama composicional A'KF indica que las muestras pobres en CaO son ricas en K_2O , lo que se correlaciona con la presencia de illitas o moscovitas en todas ellas. La mayoría de las muestras son rocas pelíticas y por ello, su composición química se ha representado en el diagrama composicional AFM (Fig. 4.1.18).

La Figura 4.1.18 permite observar las diferencias entre los distintos tipos de muestras estudiadas en el Complejo Gomáride. Por un lado, la lutita roja de Koudiat Tizian, la menos profunda de las muestras gomárides y que no tiene caolinita (MG-44), se sitúa en el campo de las pelitas con contenido bajo en Al. Sin embargo, es algo más rica en Fe y más pobre en Mg que las areniscas menos profundas de la Unidad de Koudiat Tizian (MG-46 y MG-47), de acuerdo con su alto contenido en óxidos de hierro y la ausencia de dolomita y caolinita. Estas últimas, se sitúan por debajo del campo composicional de la clorita, siendo las más ricas en Mg, de acuerdo con su bajo contenido en minerales del grupo de la caolinita y la presencia elevada de dolomita. Además, la siltita y las areniscas rojas más profundas de esta misma unidad (MG-48, MG-49, MG-50) están dentro o ligeramente por encima del campo de las pelitas con contenido alto en Al debido al aumento considerable del contenido en caolinita y/o dickita de estas (Fig. 4.1.18). A medida que aumenta la profundidad en las unidades gomárides, las pelitas se enriquecen en minerales del grupo de la caolinita (dickita) y se caracterizan, por esta razón, por ser las muestras gomárides más ricas en Al_2O_3 (Fig. 4.1.18).

Las muestras de la Unidad de Tizgarin son las más ricas en Fe, lo que es coherente con su alto contenido en óxidos de hierro. La diferencia fundamental entre estas muestras se encuentra en su contenido en Al_2O_3 en concordancia con la cantidad de pirofilita que éstas presentan: la arenisca más rica en pirofilita (MG-34), es la más rica en Al_2O_3 y la filita donde, sin embargo, la pirofilita es escasa (MG-35) es la que se sitúa en la zona más pobre en Al_2O_3 (Fig. 4.1.18).

La representación de la composición química de las rocas estudiadas de la Unidad de Boquete de Anyera evidencia las diferencias entre los dos tipos de filitas presentes en esta unidad: 1) las filitas violáceas y verdes más someras de la unidad se sitúan en el campo de las pelitas con contenido alto en Al o por encima de éste; 2) las filitas azules se localizan muy por debajo del campo de las pelitas con contenido alto en Al tal y como lo define Spear (1993), incluso, una de ellas aparece dentro del área de las pelitas con contenido bajo en Al. Mientras la cuarcita MG-11' se localiza en la misma zona que las filitas azules, la cuarcita más profunda (MG-7) aparece en el campo del feldespató potásico.

La Figura 4.1.18 permite distinguir las filitas con varios tipos de micas (moscovita, paragonita y/o margarita) y clorita de las que sólo tienen mica blanca potásica y clorita. Las primeras son las más ricas en Al_2O_3 , mientras que las segundas son las más pobres en Al_2O_3 . Los esquistos claros, en cuanto a Al_2O_3 se refiere, aparecen en el área de la clorita y presentan el contenido más alto en MgO.

Tabla 4.1.3. Análisis de los elementos mayores de roca total (% en peso de óxidos) de muestras de las unidades del Complejo Gomáride. (LLD: límite menor de detección. n.d.: no determinado. % peso: % en peso de óxido. ppm: partes por millón). Todas las muestras contienen cuarzo, feldespato potásico, hematites e illita, además de los minerales que aparecen en la tabla; también clorita trioctaédrica salvo las muestras MG-48 y MG-57.

Unidad	Koudiat Tizian						Aakaili
Muestra	MG-44	MG-46	MG-47	MG-48	MG-49	MG-50	MG-57
Litología	Lutita	Arenisca	Arenisca	Siltita	Arenisca	Arenisca	Lutita
Min-Al			Kln	Kln+Dck+Sud	Kln+Dck+Sud	Kln+Dck+Sud	Dck+Sud
Illita							Ill Na-K
Otros Min		Pl-Dol	Pl-Dol	Pl	Pl	Pl	Pl
SiO ₂ (% peso)	62.11	67.34	58.84	67.00	69.90	69.06	57.36
Al ₂ O ₃	19.42	11.79	10.99	17.05	14.62	14.97	21.73
Fe ₂ O ₃	7.33	3.74	2.44	5.28	4.36	4.54	7.50
FeO	n.d.	0.49	0.94	0.73	1.26	0.98	1.22
MnO	0.02	0.07	0.27	0.03	0.04	0.03	0.04
MgO	1.64	2.74	5.14	1.13	1.23	1.35	1.24
CaO	0.08	2.52	6.45	0.10	0.17	0.28	0.02
Na ₂ O	< LLD	0.14	0.45	0.57	0.88	0.83	0.24
K ₂ O	5.79	3.25	2.53	2.82	2.23	2.36	4.65
TiO ₂	0.89	0.71	0.64	0.96	0.85	0.88	1.02
P ₂ O ₅	0.13	0.08	0.11	0.04	0.07	0.07	0.07
Zr (ppm)	187.70	259.90	245.40	228.80	264.40	317.00	192.80
LOI	2.11	6.40	11.89	4.03	3.36	3.72	4.70
Total	99.52	99.27	100.69	99.73	98.97	99.08	99.79
Al ₂ O ₃ (% peso)	56.68	47.66	37.62	61.54	58.98	59.07	59.31
Fe ₂ O ₃	21.38	15.11	8.36	19.04	17.60	17.93	20.48
FeO+MgO+MnO	4.85	13.34	21.74	6.82	10.19	9.31	6.82
CaO	0.23	10.19	22.08	0.36	0.69	1.10	0.05
K ₂ O+Na ₂ O	16.90	13.70	10.20	12.24	12.55	12.59	13.35

Tabla 4.1.4. Análisis de los elementos mayores de roca total (% en peso de óxidos) de las muestras seleccionadas de la Unidad de Tizgarín y Unidad de Boquete de Anyera. f: filita; v: violácea-verde; a: azul.

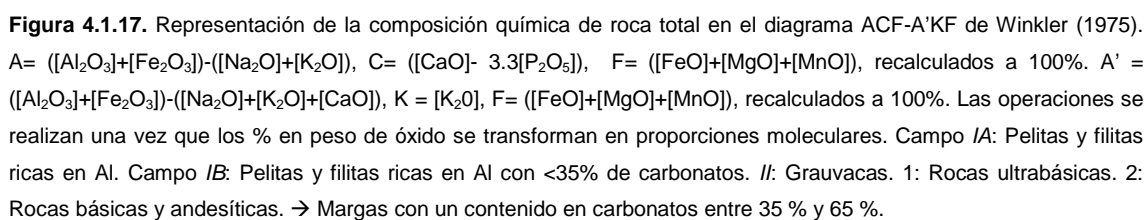
Unidad	Tizgarín			Boquete de Anyera							
	MG-37	MG-35	MG-34	MG-23f	MG-22	MG-21	MG-11'	MG-11	MG-7	MG-9	MG-10
Muestra											
Litología											
Min-Al	Filita-lutita	Filita-lutita	Arenisca	Filita v	Filita v	Filita v	Cuarcita	Filita a	Cuarcita	Filita a	Filita a
Int/Ms	Dck+PrI+Sud	PrI	Dck+PrI	Sud	Pg, Na-K	Pg, Na-K	Pg, Na-K				
Otros Min		Gth									
SiO ₂ (% peso)	69.56	53.39	85.79	40.86	44.66	54.68	88.82	69.13	79.86	59.83	68.91
Al ₂ O ₃	16.83	11.40	9.64	32.26	28.75	23.01	5.70	15.77	10.46	19.76	13.31
Fe ₂ O ₃	5.60	22.18	0.24	10.32	7.50	6.82	0.21	5.18	0.47	6.58	4.05
FeO	0.77	2.97	0.31	n.d.	1.88	1.61	0.84	0.49	1.43	0.49	0.56
MnO	0.01	0.45	0.01	0.05	0.08	0.03	0.04	0.04	0.01	0.03	0.02
MgO	0.30	0.85	0.08	2.62	3.70	2.88	0.50	1.58	0.75	3.04	1.54
CaO	0.09	0.10	0.05	0.79	0.59	0.23	0.07	0.07	0.03	0.04	0.04
Na ₂ O	<LLD	0.00	<LLD	1.59	1.13	0.64	<LLD	<LLD	<LLD	0.10	<LLD
K ₂ O	2.86	1.69	0.37	5.00	4.04	4.87	1.61	4.39	3.67	5.20	4.03
TiO ₂	0.97	0.58	0.61	1.48	1.25	1.02	0.35	0.79	0.44	0.89	0.77
P ₂ O ₅	0.13	0.12	0.04	0.17	0.31	0.11	0.04	0.06	0.03	0.04	0.04
Zr (ppm)	293.8	103.7	222.7	330.3	199.2	160.2	325.1	229.8	176.0	186.6	329.5
LOI	2.65	5.20	1.96	4.32	5.54	3.66	1.09	2.20	2.97	3.64	7.29
Total	99.76	98.93	99.11	99.46	99.43	99.55	99.27	99.69	100.12	99.64	100.56
Al ₂ O ₃ (% peso)	63.61	28.76	90.06	61.30	60.31	57.40	63.55	57.32	62.20	56.08	56.53
Fe ₂ O ₃	21.15	55.96	2.25	19.61	15.72	17.00	2.34	18.82	2.79	18.66	17.20
FeO+MgO+MnO	4.09	10.76	3.77	5.07	11.89	11.27	15.38	7.65	13.00	10.10	8.98
CaO	0.34	0.25	0.47	1.50	1.24	0.57	0.78	0.25	0.18	0.11	0.17
K ₂ O+Na ₂ O	10.81	4.26	3.46	12.52	10.84	13.75	17.95	15.96	21.82	15.04	17.12

Tabla 4.1.5. Análisis de los elementos mayores de roca total (% en peso de óxidos) de las muestras de la Unidad de Beni Mezala. *BM2-N: Beni Mezala-2, norte. c: claro.

Unidad	BM-2 N*		Beni Mezala-1 norte (N)									
	MG-62	MG-62	MG-19	MG-18	MG-18'	MG-15	MG-14	MG-14	MG-14'	MG-13	MG-13' (v1)	MG-13' (v2)
Muestra	Filita	Cuarcita	Esquistos c	Esquistos c	Esquistos c	Filita	Filita	Filita	Vena Qz	Filita	Vena Qz	Vena Qz
Litología												
Min-AI												
Mica		Ph	Ph	Ph	Ph	Pg, Na-K	Pg, Na-K	Pg, Na-K				
Otro Min						Ep (a)	Ep (a)	Ep, Act, Vrm				
SiO ₂ (% peso)	57.30	93.95	54.30	87.47	59.77	55.25	54.30	60.75	52.36	55.72		
Al ₂ O ₃	20.97	2.61	21.89	6.06	21.24	20.97	14.95	20.11	16.10	15.18		
Fe ₂ O ₃	6.87	0.13	3.79	0.00	7.39	4.52	5.56	5.59	11.06	9.67		
FeO	0.98	0.35	1.75	1.40	0.35	3.76	7.65	1.68	2.30	1.41		
MnO	0.01	0.01	0.05	0.01	0.06	0.01	0.32	0.04	0.32	0.51		
MgO	2.01	0.14	4.54	0.89	1.01	2.01	4.51	1.83	2.01	1.53		
CaO	0.02	0.02	0.07	0.03	0.41	1.02	6.07	1.14	10.68	11.25		
Na ₂ O	0.04	< LLD	0.04	< LLD	1.20	1.04	0.00	1.14	0.28	0.20		
K ₂ O	6.24	0.81	5.77	1.54	3.93	6.24	1.50	3.29	0.56	0.84		
TiO ₂	0.96	0.37	0.81	0.64	1.05	0.96	0.48	0.95	0.70	0.81		
P ₂ O ₅	0.07	0.03	0.12	0.03	0.19	0.07	0.15	0.11	0.17	0.15		
LOI	3.56	0.58	6.33	1.65	3.24	3.56	3.49	3.48	2.58	2.54		
Total	99.03	99.00	99.46	99.72	99.84	99.41	98.98	100.11	99.12	99.81		
Al ₂ O ₃ (% peso)	56.46	64.13	57.76	61.03	59.68	52.99	36.86	57.75	37.17	37.40		
Fe ₂ O ₃	18.50	3.19	10.00	0.00	20.76	11.42	13.71	16.05	25.54	23.82		
FeO+MgO+MnO	8.08	12.29	16.73	23.16	3.99	14.61	30.77	10.20	10.69	8.50		
CaO	0.05	0.49	0.18	0.30	1.15	2.58	14.97	3.27	24.66	27.72		
K ₂ O+Na ₂ O	16.91	19.90	15.33	15.51	14.41	18.40	3.70	12.72	1.94	2.56		

Continuación Tabla 4.1.5.

Unidad	Beni Mezala-1 norte										Beni Mezala-sur					
	RMG-13Df	RMG-13Fv	RMG-13Af	RMG-13Av	MG-64	MG-65	MP-107	MP-108	MP-109A	MP-109B						
	Filita	Vena Qz-Pl	Filita	Vena Qz-Ky Ky, Cld Na-Ca	Filita	Filita	Filita Ky Pg, Na-K, Na-Ca	Filita Ky Pg, Na-K, Na-Ca	Filita And-Crd-Kln	Esquisto						
Muestra	Pmp, Ep, Vrm	Pl, Pmp, Ep, Vrm	Pg				Pl	Pl	Pl	Pl						
Litología																
Min-Al																
Mica																
Otro Min																
SiO ₂ (% peso)	50.48	66.60	50.40	60.68	55.25	64.73	61.81	58.74	52.49	77.62						
Al ₂ O ₃	23.31	17.50	26.85	34.32	22.93	17.75	19.78	21.22	23.92	11.31						
Fe ₂ O ₃	5.00	2.83	8.59	0.77	6.20	4.08	5.57	6.66	6.57	2.36						
FeO	2.52	2.31	1.53	0.14	1.95	1.61	1.68	1.19	1.88	1.05						
MnO	0.15	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.05	0.04	0.02	0.07						
MgO	1.22	0.27	1.21	0.26	1.37	1.13	1.72	2.06	2.73	1.01						
CaO	7.39	3.57	1.00	0.41	0.14	0.13	0.47	0.72	0.56	0.51						
Na ₂ O	1.03	4.93	1.35	0.15	0.01	< LLD	0.86	0.98	0.95	0.55						
K ₂ O	3.34	0.34	3.82	1.44	7.24	5.56	3.51	3.44	5.15	2.32						
TiO ₂	1.02	0.52	1.30	0.01	0.90	0.86	0.90	1.01	0.83	0.60						
P ₂ O ₅	0.10	0.14	0.26	0.02	0.14	0.10	0.10	0.24	0.20	0.10						
LOI	3.62	0.73	3.40	1.26	3.39	3.65	3.13	3.28	4.15	2.22						
Total	99.18	99.76	99.74	99.47	99.53	99.61	99.58	99.58	99.45	99.72						
Al ₂ O ₃ (% peso)	53.03	55.08	60.50	91.52	57.54	58.64	58.80	58.44	57.25	58.97						
Fe ₂ O ₃	11.37	8.91	19.36	2.05	15.56	13.48	16.56	18.34	15.73	12.30						
FeO+MgO+MnO	8.85	8.18	6.24	1.09	8.36	9.08	10.26	9.06	11.08	11.11						
CaO	16.81	11.24	2.25	1.09	0.35	0.43	1.40	1.98	1.34	2.66						
K ₂ O+Na ₂ O	9.94	16.59	11.65	4.24	18.19	18.37	12.99	12.17	14.60	14.96						



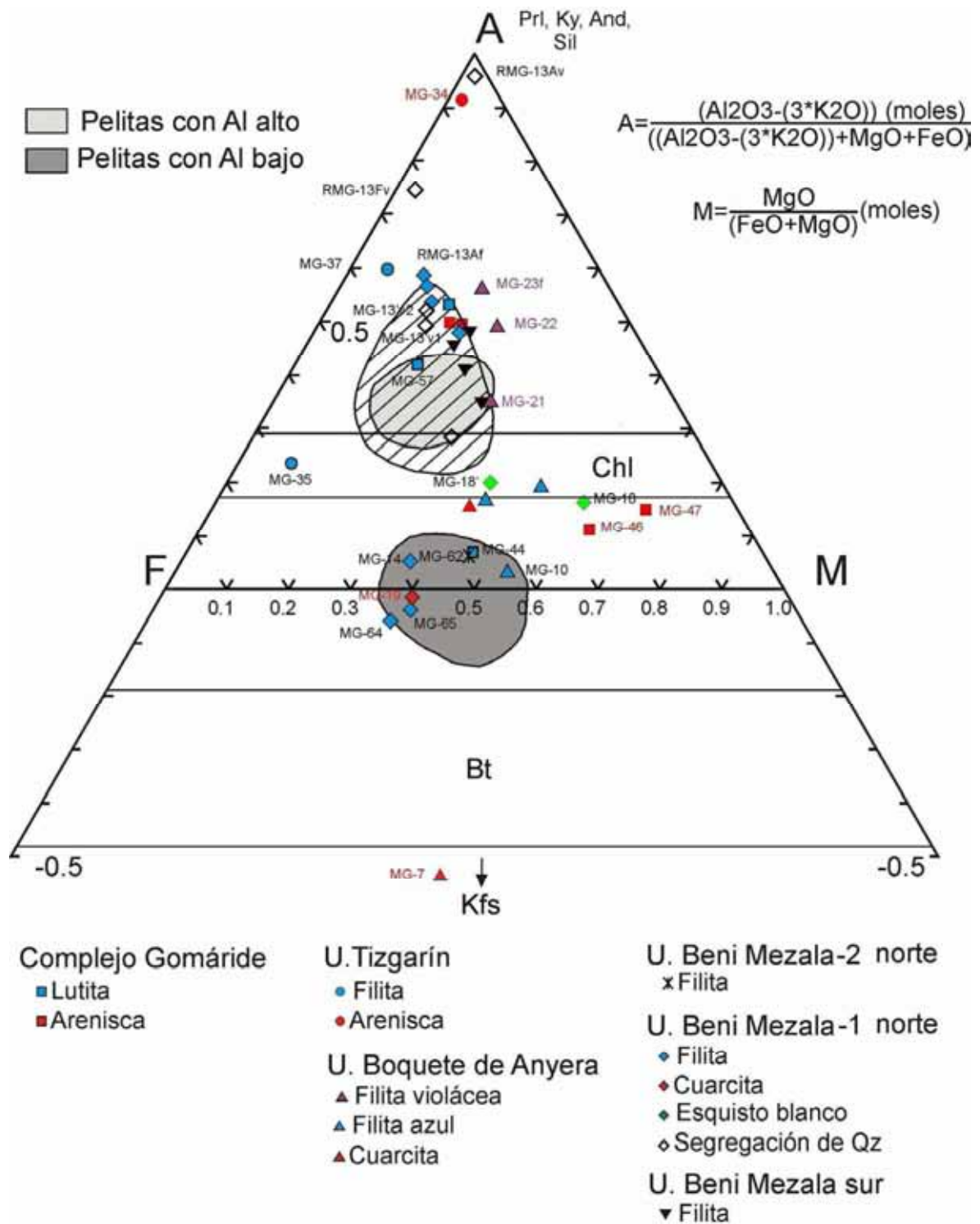


Figura 4.1.18. Representación de la composición química de roca total en el diagrama AFM proyectando desde la moscovita según las recomendaciones de Thompson (1955). Área rayada: campo típico de las pelitas-filitas (Bucher y Frey, 1994). Áreas grises: campos de las pelitas según Spear (1993).

4.1.6. Parámetros cristalquímicos de las micas

A continuación, se presentan los resultados relativos a los parámetros cristalquímicos de las micas blancas correspondientes a las muestras de las unidades gomárides y de Federico. Concretamente, se ha determinado el Índice de Kübler, el politipo y el parámetro b de la celdilla unidad.

a) Índice de Kübler

Las muestras del Complejo Gomáride tienen un KI típico de la diagénesis en función de los límites revisados de la escala CIS (Warr y Ferreiro Málhmann, 2015). Los valores presentan una alta dispersión con algunos dentro de la anquizona débil (1.50-0.37) lo que suele ser característico de la diagénesis (Frey, 1987). Además, en buena parte de las muestras del Complejo Gomáride los valores KI del agregado orientado sin tratar son más elevados que los correspondientes a los agregados orientados tratados con EG (Fig. 4.1.19). Esto sugiere la presencia de capas de esmectita interestratificada en los paquetes de las illitas diagenéticas, responsables de la disminución del KI al ser tratado el agregado orientado con EG.

En las Unidades de Federico, los valores de KI de la Unidad de Tizgarín son predominantemente típicos de anquizona. Sin embargo, a partir de la Unidad de Boquete de Anyera los KI son característicos de la epizona (Tabla 4.1.2, Fig. 4.1.19).

Por tanto, los valores de cristalinidad de la illita (KI) determinados en la fracción $< 2\mu\text{m}$ ponen de manifiesto un incremento de la cristalinidad con la profundidad (Tabla 4.1.1 y Tabla 4.1.2; Fig. 4.1.19). Este aumento de la cristalinidad es un hecho esperable de acuerdo con la evolución mineralógica y textural de las rocas.

b) Politipo de las micas blancas potásicas

La identificación de los politipos de micas blancas potásicas se ha basado en la presencia de reflexiones diagnóstico en los difractogramas obtenidos a partir de polvos tal y como se ha explicado en el Capítulo 3 (sección 3.3.1). Sobre esta base y, a lo largo de la secuencia completa, se han identificado los politipos $1M$, $2M_1$ y $3T$.

En las muestras de las unidades gomárides se han identificado dos politipos que coexisten en la mayoría de las muestras, el politipo $2M_1$ y el politipo $1M$ (Fig. 4.1.20.a).

Los diagramas de difracción de rayos X de polvo desorientado de las Unidades de Federico indican que aunque el politipo $2M_1$ predomina en todos los casos, este politipo coexiste con el politipo $3T$ a partir de la Unidad de Boquete de Anyera (Fig. 4.1.20.b).

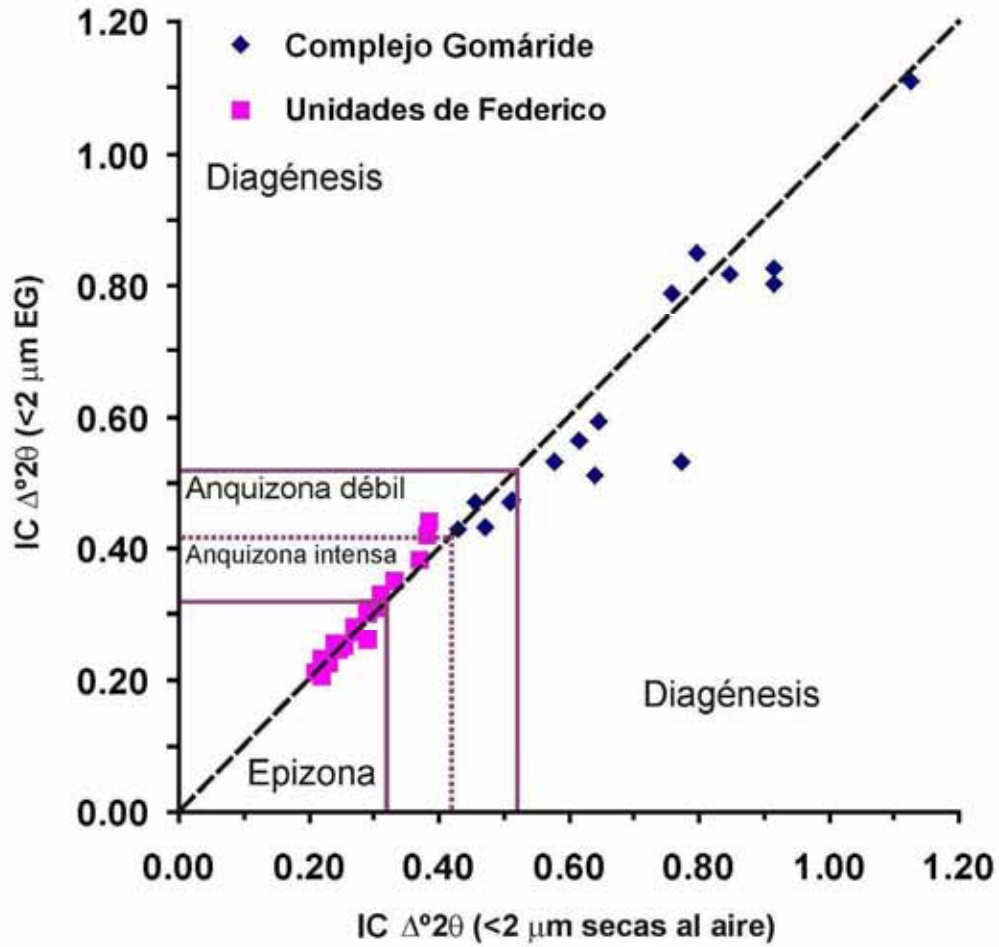


Figura 4.1.19. Diagrama con los datos KI correspondientes a los agregados orientados de la fracción <2μm sin tratar y tratados con EG. Línea fucsia continua: límites de la anquizona (Warr y Ferreiro Mählmann, 2015). Línea fucsia discontinua límite entre anquizona débil e intensa.

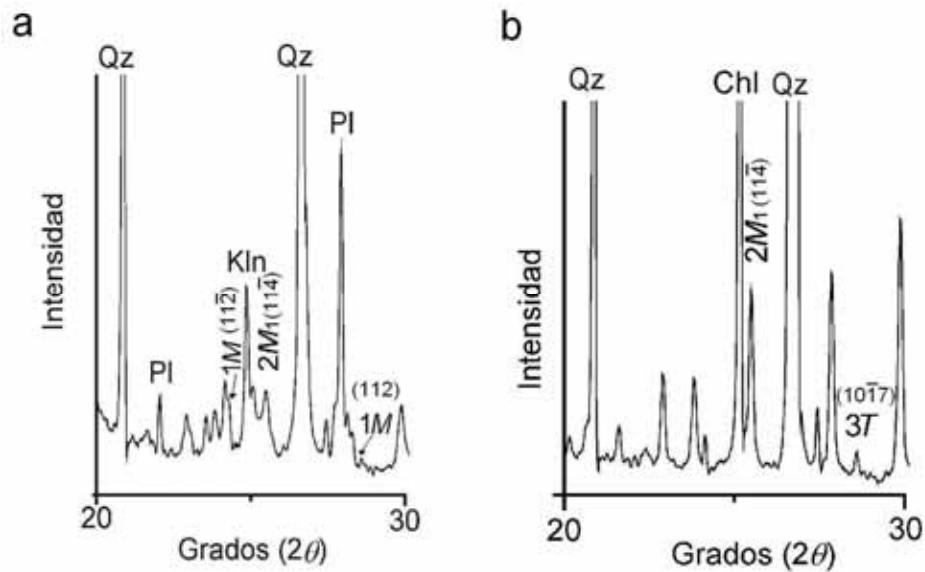


Figura 4.1.20. Diagramas de XRD de muestras desorientadas de roca total. **a:** Polítipos $2M_1$ y $1M$ presentes en el Complejo Gomáride. **b:** Polítipos $2M_1$ y $3T$ presentes en algunas muestras de la Unidad de Boquete de Anyera y Beni Mezala.

c) Parámetro b de la celdilla unidad de las micas blancas potásicas

El parámetro b de la mica blanca se ha determinado a partir de la reflexión 060 de ésta. Los diagramas de XRD de las muestras del Complejo Gomáride sólo presentan una reflexión simple en la zona de las reflexiones 060 de las micas blancas potásicas (Fig. 4.1.21.a). En las Unidades de Federico la evidencia petrográfica indica la presencia solo de micas neoformadas (ver por ejemplo, Fig. 4.1.9.a-b, Fig. 4.1.14; a excepción de las cuarcitas, Fig. 4.1.11.a), pero los datos de XRD revelan la coexistencia de dos politipos de mica blanca potásica, politipos $2M_1$ y $3T$, acompañados del desdoblamiento de la reflexión 060 y, por tanto, dos poblaciones de mica blanca potásica con distinto parámetro b a partir de la Unidad de Boquete de Anyera (Fig. 4.1.21.b).

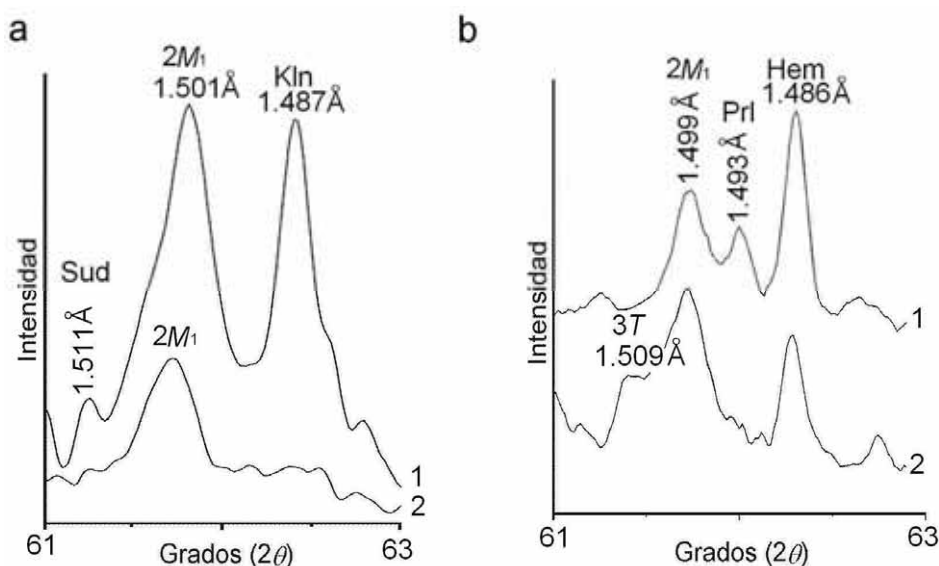


Figura 4.1.21. a: Diagramas de XRD de la zona de la reflexión 060 de la mica blanca potásica correspondiente a filitas del Complejo Gomáride, junto a otras reflexiones de filosilicatos que caracterizan a las muestras de la Unidad de Aakaili (1) y reflexión 060 de la mica blanca potásica en la Unidad de Koudiat Tizian (2). **b:** Diagrama de XRD de la zona de la reflexión 060 de la única población de mica blanca potásica en las filitas de la Unidad de Tizgarín (1) y de las dos poblaciones identificadas en filitas de las unidades de Boquete de Anyera y de Beni Mezala (2).

En las tablas 4.1.1 y 4.1.2 aparecen los valores del parámetro b de la mica blanca de las muestras globales. La Tabla 4.1.6 es un resumen de los valores medios del parámetro b junto con su desviación estándar. Las muestras del Complejo Gomáride donde se ha podido determinar este parámetro sin ambigüedad han sido 9, con un valor medio de 9.005 Å. De las 46 muestras estudiadas de las Unidades de Federico se ha determinado el parámetro b en 33, con un valor medio de 9.010 Å. La reflexión 060 del politipo 3T presenta un valor medio de 9.046 Å.

Tabla 4.1.6. Valores medios del parámetro b de la mica blanca potásica y correspondencia con las facies de Guidotti y Sassi (1986).

Unidades	n	b (Å) media	σ	Facies de Guidotti y Sassi (1986)	P (kbar)
Gomárides	9	9.0053	0.008	Facies de baja y media presión	1-2
Federico LP	33	9.0100	0.012	Facies de presión intermedia	2-3
Federico HP	11	9.0463	0.007	Facies de alta presión	3-4

Los valores del parámetro b de la mica blanca potásica de la fracción global de las muestras del Complejo Gomáride, en conjunto, y de las dos poblaciones de las Unidades de Federico se han representado en curvas acumulativas de frecuencias en la Figura 4.1.22.a. Esta figura pone de manifiesto que las micas del Complejo Gomáride se sitúan aproximadamente en el límite entre la facies de baja y media presión definido por Guidotti y Sassi (1986). Lo mismo ocurre con la mica de la población de baja presión de las Unidades de Federico, aunque presenta un rango algo más amplio. Por el contrario, la población de mayor parámetro b de las Unidades de Federico define una curva acumulativa típica de la transición entre las facies de media y alta presión (Guidotti y Sassi, 1986). En la Figura 4.1.22.b se representan las curvas acumulativas de frecuencias del parámetro b de las micas blancas del Complejo Gomáride junto a las de Tizgarín y de las dos poblaciones de las Unidades de Boquete de Anyera y de Beni Mezala.

Las curvas acumulativas del parámetro b de la mica blanca de roca total, donde conjuntamente aparecen la mica detrítica y la autigénica gomáride y la correspondiente a la $<2 \mu\text{m}$, donde se concentra la mica blanca autigénica muestran una tendencia parecida (Fig. 4.1.22.c), lo que es coherente con la presencia de una sola reflexión 060 en los diagramas de XRD de las muestras del Complejo Gomáride.

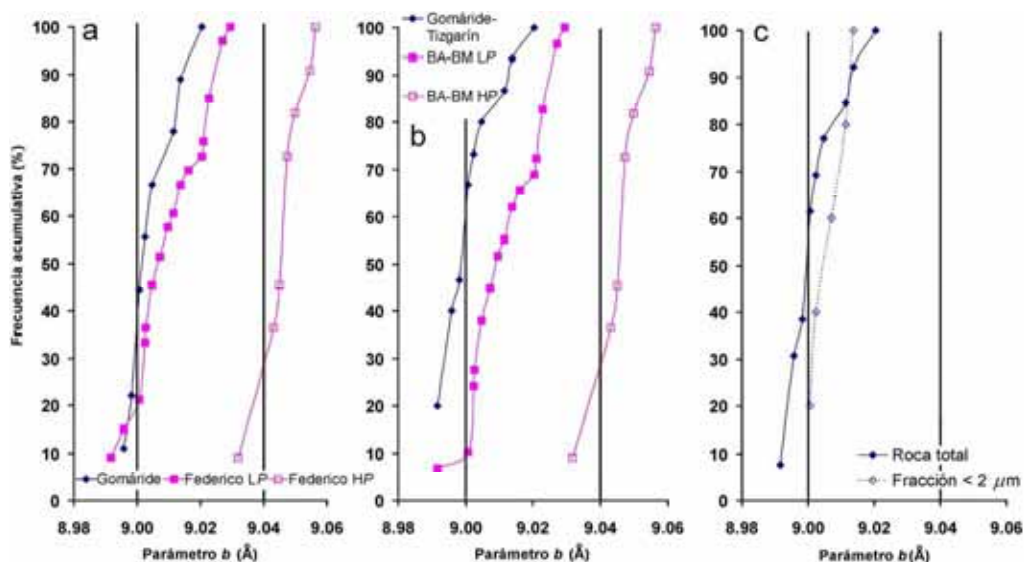


Figura 4.1.22. Diagramas con las curvas de frecuencia acumulativa del parámetro b de la mica blanca potásica: **a**, de la única población del Complejo Gomáride y de las dos poblaciones (baja y alta presión) de las Unidades de Federico; **b**, de la única población del Complejo Gomáride y de la Unidad de Tizgarín, por afinidad, y de las dos poblaciones (baja y alta presión) de las Unidades de Boquete de Anyera (BA) y de Beni Mezala (BM); **c**, de roca total (línea continua) y de la fracción $<2 \mu\text{m}$ (línea discontinua) del Complejo Gomáride.

4.1.7. Caracterización química de los filosilicatos

En la caracterización mediante SEM, que se ha llevado a cabo de las muestras objeto de este estudio, se han realizado análisis químicos de los filosilicatos, lo que en ocasiones se ha encontrado muy limitado por el pequeño tamaño de grano. A continuación, se presentan los datos químicos correspondientes a los análisis de micas y cloritas. El tratamiento de los datos químicos correspondientes a las micas blancas del Complejo Gomáride y la unidad superior de Federico (Unidad de Tizgarín) se hace de manera conjunta, ya que en función de las características litológicas, asociaciones minerales y parámetros cristaloquímicos de las micas blancas, la Unidad de Tizgarín es más afín a las unidades del Complejo Gomáride que a las Unidades de Federico más profundas. Tras la descripción de los resultados químicos correspondientes a las micas blancas del resto de Unidades de Federico, se comentan algunos aspectos relativos a micas blancas intermedias, paragonitas y margaritas para finalmente acabar con un apartado dedicado a las cloritas.

4.1.7.1. Micas blancas del Complejo Gomáride y la Unidad de Tizgarín

Las fórmulas químicas de las micas detríticas del Complejo Gomáride se recogen en la Tabla 4.1.7. El contenido en Si de la mica blanca detrítica del Complejo Gomáride se encuentra en el rango de 3.10 a 3.22 *apfu*; el contenido en Fe+Mg oscila entre 0.10 y 0.30 *apfu* y el espacio interlamilar esta ocupado mayoritariamente por K (0.75-0.95 *apfu*) con una proporción de Na siempre < 0.15 % y con una carga interlamilar total entre 0.85 y 0.98 *apfu*. Estas micas son típicamente fengíticas.

Tabla 4.1.7. Fórmulas estructurales de las micas blancas detríticas del Complejo Gomáride normalizadas a O₁₀(OH)₂.

Muestra	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Ti	Fe	Mn	Mg	Σ Oct.	Ca	Na	K	Σ Inter.	#Mg	#Na
MG-40-1	3.10	0.90	1.90	0.02	0.05	0.00	0.08	2.05	0.00	0.10	0.75	0.85	0.61	0.12
MG-40-2	3.11	0.89	1.81	0.04	0.06	0.00	0.09	2.02	0.00	0.12	0.84	0.96	0.59	0.13
MG-40-3	3.12	0.88	1.91	0.00	0.04	0.00	0.06	2.01	0.00	0.00	0.95	0.95	0.58	0.00
MG-40-4	3.15	0.85	1.78	0.04	0.09	0.00	0.10	2.01	0.00	0.09	0.89	0.98	0.54	0.10
MG-40-5	3.16	0.84	1.77	0.02	0.12	0.00	0.13	2.04	0.00	0.12	0.83	0.95	0.51	0.13
MG-40-6	3.19	0.81	1.91	0.00	0.00	0.00	0.09	2.00	0.00	0.00	0.90	0.90	1.00	0.00
MG-40-7	3.20	0.80	1.80	0.03	0.05	0.00	0.14	2.02	0.02	0.10	0.78	0.91	0.74	0.12
MG-40-8	3.20	0.80	1.73	0.02	0.15	0.00	0.15	2.05	0.00	0.04	0.90	0.94	0.50	0.05
MG-40-9	3.22	0.78	1.72	0.02	0.14	0.00	0.16	2.04	0.00	0.05	0.88	0.93	0.53	0.05

Las micas autigénicas de las areniscas del Complejo Gomáride se caracterizan por mostrar un rango en el contenido de Si y de Fe+Mg similar a las detríticas y una carga interlamilar entre 0.73 y 0.94 *apfu* (Tabla 4.1.8 y Fig. 4.1.23.a-b). El contenido en Na es variable, alcanzando hasta 0.32 *apfu* (Fig. 4.1.23.c). La composición química de las micas blancas autigénicas de estas unidades es heterogénea y, en ocasiones, con cierta deficiencia en la suma de cationes interlaminares que alcanza valores de 0.73 *apfu*, indicando el carácter illítico predominante de estas micas (Fig. 4.1.23.b) y no fengítico como cabría deducirse de la

representación del contenido en Fe+Mg vs. Si de éstas (Fig.4.1.23.a). Además, la Figura 4.1.23.c evidencia que la composición química de las micas autigénicas gomárides está controlada por la sustitución de K por Na en la interlámina.

Tabla 4.1.8. Fórmulas estructurales de las micas blancas autigénicas de las areniscas estudiadas del Complejo Gomáride normalizadas a $O_{10}(OH)_2$.

Muestra	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Ti	Fe	Mn	Mg	Σ Oct.	Ca	Na	K	Σ Inter.	#Mg	#Na
<i>Beni Hozmar</i>														
BH-3 (Arenisca)														
1	3.15	0.85	1.84	0.03	0.05	0.00	0.11	2.03	0.01	0.07	0.79	0.88	0.68	0.08
2	3.15	0.85	1.88	0.00	0.06	0.00	0.10	2.05	0.02	0.06	0.79	0.86	0.63	0.07
3	3.15	0.85	1.89	0.00	0.07	0.00	0.10	2.06	0.00	0.05	0.79	0.84	0.58	0.06
4	3.16	0.84	1.86	0.02	0.06	0.00	0.11	2.05	0.00	0.07	0.77	0.84	0.65	0.08
5	3.16	0.84	1.90	0.01	0.05	0.00	0.12	2.07	0.00	0.06	0.71	0.78	0.71	0.08
6	3.22	0.78	1.80	0.01	0.11	0.00	0.15	2.07	0.00	0.03	0.79	0.82	0.57	0.04
7	3.23	0.77	1.86	0.00	0.06	0.00	0.13	2.05	0.02	0.04	0.74	0.80	0.69	0.05
8	3.23	0.77	1.83	0.00	0.06	0.00	0.17	2.06	0.00	0.05	0.76	0.81	0.73	0.06
9	3.24	0.76	1.79	0.00	0.10	0.00	0.12	2.01	0.08	0.05	0.74	0.87	0.55	0.06
<i>Koudiat Tizian</i>														
MG-40 (Arenisca)														
10	3.14	0.86	1.93	0.01	0.05	0.00	0.09	2.08	0.00	0.18	0.59	0.77	0.64	0.23
11	3.17	0.83	1.87	0.01	0.07	0.00	0.12	2.07	0.00	0.13	0.67	0.80	0.63	0.16
12	3.22	0.78	1.75	0.02	0.11	0.00	0.18	2.04	0.00	0.04	0.84	0.87	0.61	0.04
MG-49 (Arenisca)														
13	3.11	0.89	1.83	0.02	0.09	0.00	0.11	2.05	0.00	0.04	0.90	0.93	0.55	0.04
14	3.13	0.87	1.84	0.02	0.08	0.00	0.10	2.04	0.00	0.01	0.92	0.94	0.55	0.01
15	3.13	0.87	1.80	0.01	0.11	0.00	0.11	2.04	0.02	0.06	0.87	0.94	0.49	0.07
16	3.17	0.83	1.91	0.00	0.05	0.00	0.11	2.07	0.02	0.00	0.76	0.78	0.68	0.00
<i>Aakaili</i>														
MG-56 (Arenisca)														
17	3.09	0.91	1.96	0.00	0.05	0.00	0.08	2.08	0.01	0.20	0.57	0.78	0.63	0.26
18	3.10	0.90	1.92	0.01	0.07	0.00	0.05	2.06	0.00	0.15	0.69	0.84	0.43	0.18
19	3.11	0.89	1.89	0.01	0.08	0.00	0.06	2.05	0.00	0.16	0.73	0.89	0.43	0.18
20	3.14	0.86	1.93	0.00	0.07	0.00	0.08	2.08	0.00	0.24	0.53	0.77	0.54	0.31
21	3.14	0.86	1.93	0.00	0.05	0.00	0.09	2.08	0.00	0.18	0.59	0.77	0.65	0.23
22	3.16	0.84	1.92	0.00	0.06	0.00	0.08	2.06	0.01	0.32	0.45	0.78	0.59	0.42
23	3.16	0.84	1.95	0.00	0.05	0.00	0.06	2.07	0.00	0.23	0.52	0.75	0.54	0.30
24	3.18	0.82	1.91	0.00	0.07	0.00	0.10	2.08	0.02	0.30	0.41	0.73	0.60	0.42
25	3.19	0.81	1.91	0.00	0.06	0.00	0.07	2.04	0.00	0.13	0.69	0.82	0.53	0.16
26	3.19	0.81	1.79	0.00	0.08	0.00	0.13	2.01	0.06	0.19	0.69	0.94	0.60	0.22

Las micas blancas de las rocas clásticas de la Unidad de Tizgarín (Tabla 4.1.9) se caracterizan por un contenido en Si que oscila entre 3.08 y 3.30 *apfu*, entre 0.02 y 0.30 *apfu* de Fe+Mg y una carga interlamina entre 0.65 y 0.94 *apfu*. El contenido en Na es también variable, alcanzando hasta 0.48 *apfu* (Fig. 4.1.23.c). Al igual que las micas gomárides, su composición es muy heterogénea y deficiente en la capa interlamina. En la unidad de Tizgarín las fórmulas de las micas blancas potásicas reflejan la prevalencia de las sustituciones pirofiliticas ($^{IV}Si_1, M^{+}_1$ $^{IV}Al_1$) y Na^{+}_1, K^{+}_{-1} .

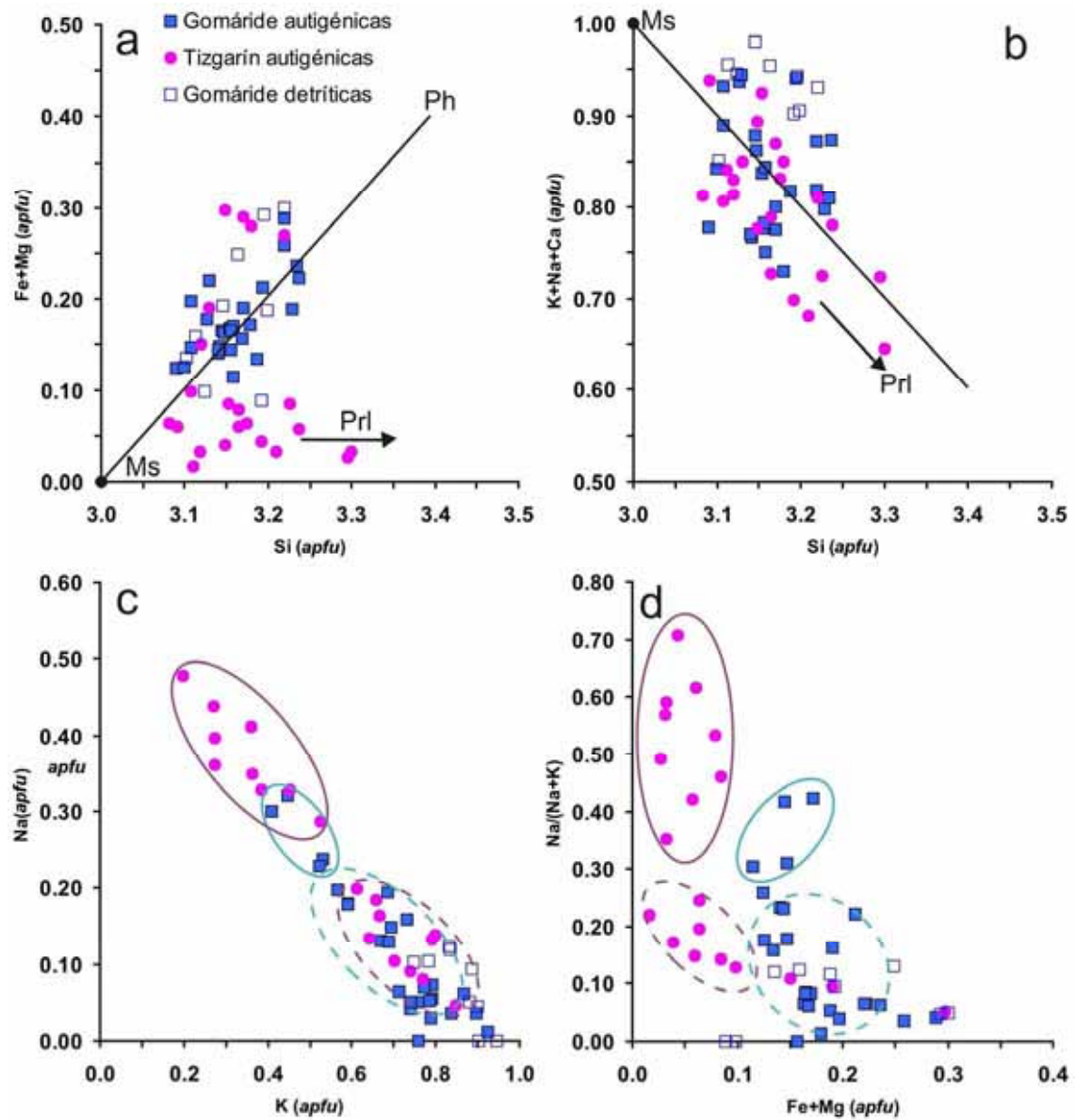


Figura 4.1.23. Diagramas composicionales a partir de los análisis realizados en las micas blancas detríticas y autigénicas del Complejo Gomáride y de la Unidad de Tizgarín. La línea continua en los diagramas **a** y **b** representa la tendencia fengítica (Ph) y piroclítica (Prl) ideal de la mica blanca potásica, respectivamente. Los círculos de los diagramas **c** y **d** envuelven las poblaciones de mica blanca potásica rica en Na e intermedia (Na-K) de las unidades gomárides (en azul) y de la Unidad de Tizgarín (en fucsia).

Tabla 4.1.9. Fórmulas estructurales de las micas blancas autigénicas de la Unidad de Tizgarín (Federico superior) normalizadas a $O_{10}(OH)_2$.

	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Ti	Fe	Mn	Mg	Σ Oct.	Ca	Na	K	Σ Inter.	#Mg	#Na
MG-36 (Conglomerado)														
1	3.08	0.92	1.89	0.08	0.02	0.00	0.05	2.03	0.00	0.20	0.61	0.81	0.71	0.25
2	3.09	0.91	1.93	0.01	0.00	0.00	0.06	2.01	0.00	0.14	0.80	0.94	1.00	0.15
3	3.11	0.89	1.99	0.01	0.02	0.00	0.00	2.02	0.00	0.18	0.66	0.84	0.00	0.22
4	3.12	0.88	1.93	0.05	0.00	0.00	0.03	2.02	0.00	0.29	0.53	0.81	1.00	0.35
5	3.15	0.85	1.92	0.00	0.02	0.00	0.07	2.00	0.00	0.13	0.79	0.92	0.82	0.14
6	3.15	0.85	1.92	0.06	0.00	0.00	0.04	2.02	0.00	0.13	0.64	0.78	1.00	0.17
7	3.16	0.84	1.99	0.00	0.02	0.00	0.04	2.05	0.02	0.44	0.27	0.73	0.60	0.62
8	3.16	0.84	1.96	0.00	0.03	0.00	0.05	2.04	0.02	0.41	0.36	0.79	0.60	0.53
9	3.17	0.83	1.94	0.01	0.02	0.00	0.05	2.02	0.00	0.16	0.67	0.83	0.75	0.20
10	3.19	0.81	2.00	0.00	0.02	0.00	0.02	2.04	0.02	0.48	0.20	0.70	0.56	0.71
11	3.21	0.79	2.01	0.00	0.00	0.00	0.03	2.04	0.01	0.40	0.27	0.68	1.00	0.59
12	3.23	0.77	1.96	0.00	0.04	0.00	0.04	2.04	0.01	0.33	0.38	0.73	0.47	0.46
13	3.24	0.76	1.96	0.00	0.02	0.00	0.04	2.01	0.00	0.33	0.45	0.78	0.63	0.42
14	3.30	0.70	1.97	0.00	0.00	0.00	0.03	2.00	0.01	0.35	0.36	0.72	1.00	0.49
15	3.30	0.70	1.99	0.00	0.00	0.00	0.03	2.02	0.01	0.36	0.27	0.65	1.00	0.57
MG-34 (Arenisca)														
16	3.11	0.89	1.90	0.04	0.06	0.00	0.04	2.05	0.00	0.10	0.70	0.81	0.40	0.13
17	3.12	0.88	1.87	0.04	0.09	0.00	0.06	2.06	0.00	0.09	0.74	0.83	0.40	0.11
18	3.13	0.87	1.84	0.03	0.11	0.00	0.08	2.06	0.00	0.08	0.77	0.85	0.42	0.09
19	3.15	0.85	1.77	0.02	0.17	0.00	0.13	2.08	0.00	0.05	0.85	0.89	0.42	0.05
20	3.17	0.83	1.78	0.02	0.16	0.00	0.13	2.08	0.00	0.05	0.83	0.87	0.45	0.06
21	3.18	0.82	1.79	0.02	0.16	0.00	0.12	2.08	0.00	0.05	0.81	0.85	0.43	0.06
22	3.22	0.79	1.80	0.02	0.15	0.00	0.12	2.08	0.00	0.05	0.77	0.81	0.44	0.06

4.1.7.2. Micas blancas potásicas de la Unidad de Boquete de Anyera y de la Unidad de Beni Mezala

La Tabla 4.1.10 muestra una selección de los datos químicos de las micas blancas de las filitas y cuarcitas de la Unidad de Boquete de Anyera obtenidos a partir del SEM a excepción de las micas blancas intermedias, las paragonitas y las margaritas que se comentan más adelante. En las filitas violáceas las micas blancas definen, junto a la clorita, la foliación principal y de crenulación (Fig. 4.1.12; Tabla 4.1.10, análisis 1 a 14). En la cuarcita menos profunda, los análisis se han realizado en micas que rellenan los poros junto con clorita (Fig. 4.1.10.a-c; Tabla 4.1.10, análisis 15 a 19). En el caso de la cuarcita más profunda, las micas de tamaño más pequeño aparecen intercrecidas con clorita (Fig. 4.1.10.d-f; Tabla 4.1.10, análisis 20 a 23). El contenido en Si de las micas blancas potásicas de las filitas violáceas oscila entre 3.05 y 3.22 *apfu*, entre 0.10 y 0.28 *apfu* el de Fe+Mg y entre 0.84 y 0.97 *apfu* la ocupación interlamina (Tabla 4.1.10, Fig. 4.1.24.a-b). Las micas blancas potásicas de la filita violácea de la Unidad de Boquete de Anyera son las que presentan mayor contenido en Na en la capa interlamina (hasta 0.20 *apfu*; Fig. 4.1.24.c). Globalmente, la composición química de las micas blancas potásicas de las cuarcitas sugiere que estas son fengitas, ya que el contenido en Si varía entre 3.08 y 3.25 *apfu* (Tabla 4.1.10, Fig. 4.1.24.a), mostrando valores de Fe+Mg altos

(0.19 a 0.44 *apfu*) y una carga interlamina entre 0.90 y 1.07 *apfu* (Tabla 4.1.10, Fig. 4.1.24.b), donde el K es el catión predominante (Fig. 4.1.24.c). Sin embargo, estas micas se sitúan muy por encima de la línea de sustitución fengítica ideal, sugiriendo que puede tratarse de ferrimoscovitas (Fig. 4.1.24.a). En conjunto, las micas blancas potásicas de Boquete de Anyera definen una tendencia fengítica, que aumenta de las filitas violáceas a las cuarcitas y que coincide con el aumento de la profundidad y, por tanto, de la presión. Las micas con mayor sustitución fengítica muestran menores contenidos en Na, como es habitual. Como consecuencia, existe una correlación positiva entre Na y Al^{total} y entre Na y Al^{VI} (Fig. 4.1.24.d-e).

Tabla 4.1.10. Fórmulas estructurales de micas blancas potásicas autigénicas representativas de la Unidad de Boquete de Anyera (normalizadas a $O_{10}(OH)_2$). Las muestras se han ordenado en función de la profundidad y los datos químicos en orden creciente del contenido en Si.

	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Ti	Fe	Mn	Mg	Σ Oct.	Ca	Na	K	Σ Inter.	# Mg	# Na
MG-23f (Filita violácea)														
1	3.08	0.92	1.89	0.01	0.12	0.00	0.04	2.06	0.01	0.11	0.82	0.93	0.27	0.12
2	3.10	0.90	1.81	0.02	0.15	0.00	0.07	2.06	0.00	0.14	0.82	0.97	0.30	0.15
3	3.11	0.89	1.83	0.03	0.08	0.02	0.06	2.02	0.03	0.20	0.70	0.93	0.42	0.22
4	3.15	0.85	1.85	0.01	0.16	0.00	0.07	2.09	0.01	0.09	0.80	0.89	0.29	0.10
5	3.19	0.81	1.86	0.01	0.06	0.01	0.05	1.99	0.04	0.16	0.72	0.93	0.43	0.18
6	3.21	0.79	1.84	0.00	0.10	0.02	0.06	2.04	0.03	0.14	0.68	0.84	0.36	0.17
MG-23 (Restos filita violácea)														
7	3.05	0.95	1.90	0.02	0.08	0.00	0.04	2.04	0.01	0.15	0.77	0.93	0.36	0.17
8	3.08	0.92	1.89	0.02	0.08	0.00	0.03	2.02	0.01	0.18	0.73	0.91	0.26	0.20
9	3.11	0.89	1.90	0.01	0.10	0.00	0.03	2.06	0.00	0.12	0.77	0.89	0.22	0.13
10	3.13	0.87	1.77	0.02	0.13	0.00	0.12	2.05	0.00	0.07	0.86	0.94	0.48	0.08
11	3.19	0.81	1.86	0.02	0.11	0.00	0.07	2.07	0.00	0.09	0.77	0.86	0.39	0.10
MG-21 (Filita violácea)														
12	3.12	0.88	1.86	0.02	0.10	0.00	0.07	2.05	0.01	0.11	0.85	0.96	0.41	0.12
13	3.19	0.81	1.78	0.03	0.10	0.00	0.15	2.06	0.00	0.05	0.85	0.91	0.61	0.06
14	3.22	0.78	1.80	0.02	0.16	0.00	0.11	2.09	0.00	0.11	0.74	0.86	0.41	0.13
MG-11' (Cuarcita)														
15	3.08	0.92	1.81	0.01	0.14	0.00	0.06	2.04	0.00	0.06	0.94	1.00	0.31	0.06
16	3.10	0.90	1.80	0.00	0.15	0.01	0.10	2.06	0.02	0.07	0.89	0.97	0.39	0.07
17	3.13	0.87	1.86	0.01	0.14	0.00	0.05	2.07	0.00	0.07	0.89	0.96	0.28	0.08
18	3.18	0.82	1.77	0.00	0.14	0.00	0.14	2.05	0.00	0.06	0.89	0.95	0.52	0.06
19	3.21	0.79	1.81	0.00	0.14	0.00	0.08	2.04	0.00	0.09	0.81	0.90	0.36	0.10
MG-7 (Cuarcita)														
20	3.18	0.82	1.58	0.03	0.28	0.01	0.18	2.09	0.00	0.03	1.01	1.04	0.39	0.03
21	3.20	0.80	1.62	0.02	0.26	0.00	0.18	2.08	0.00	0.00	0.99	0.99	0.41	0.00
22	3.22	0.78	1.59	0.01	0.22	0.00	0.17	2.01	0.01	0.09	0.96	1.07	0.44	0.09
23	3.25	0.75	1.60	0.03	0.21	0.00	0.19	2.03	0.01	0.04	0.96	1.02	0.47	0.04

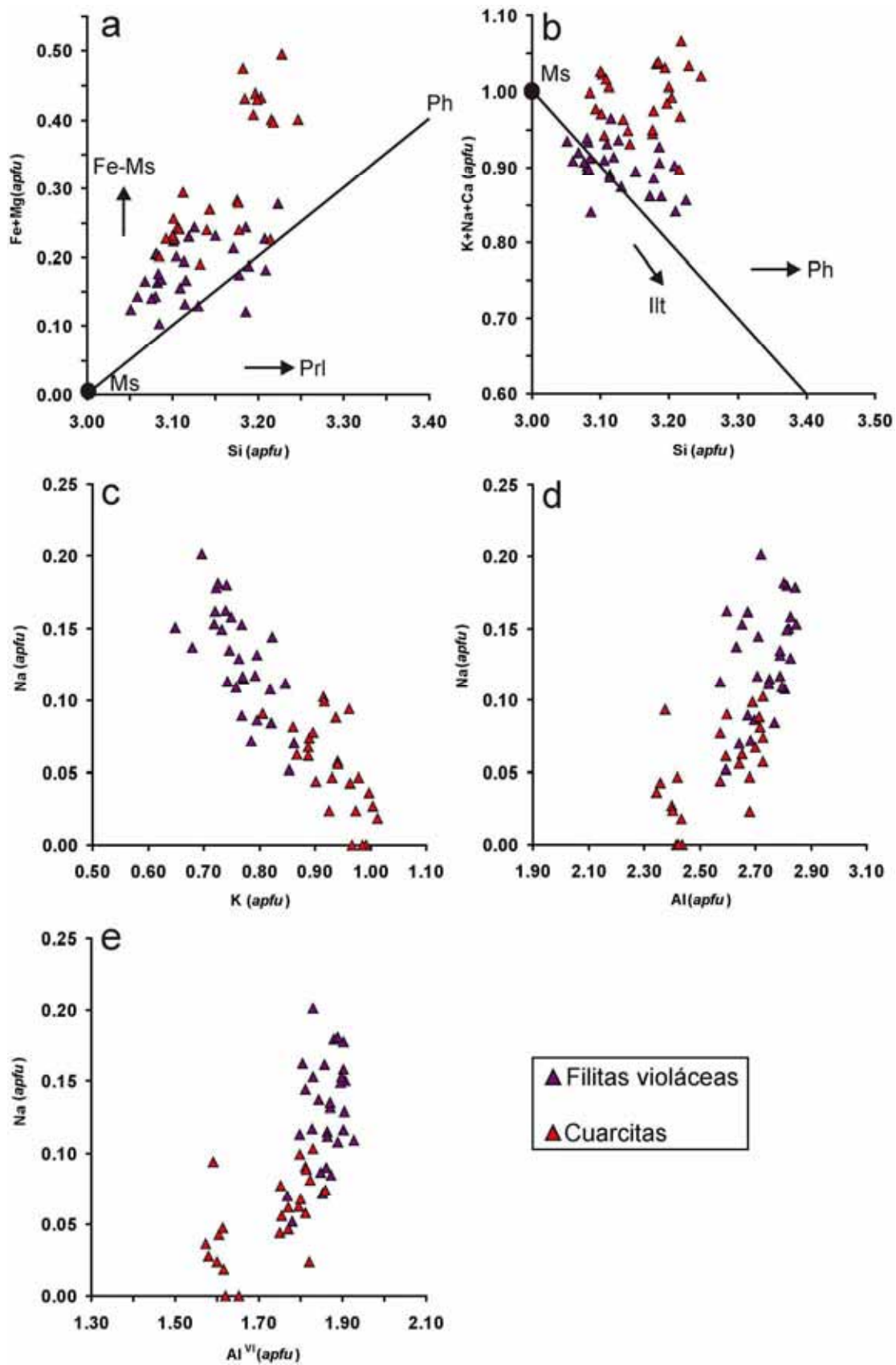


Figura 4.1.24. Diagramas composicionales correspondientes a las micas blancas potásicas de la Unidad de Boquete de Anyera. Ms: Moscovita. Ph: Fengita. Fe-Ms: Ferrimoscovita. Illt (o Prl): Illita. El punto negro de los diagramas a y b sitúa la composición ideal de la moscovita. La línea continua en los diagramas a y b representa la tendencia fengítica e illítica o pirofilitica ideal de la mica blanca potásica, respectivamente.

Las micas blancas potásicas de las unidades de Beni Mezala se han agrupado según las distintas litologías en las que estas se han analizado (filitas azules y cuarcitas), la asociación mineralógica concreta que caracteriza a cada muestra y la localización en las que afloran las distintas muestras estudiadas.

Desde el punto de vista petrográfico, se distinguen dos tipos de filitas azules, filitas azules con mica blanca y cloritas y otras con mica blanca, pumpellyita y epidota, éstas últimas se describirán químicamente dentro de las micas de la paragénesis con pumpellyita. En la Tabla 4.1.11 se presenta una selección de las fórmulas estructurales de las micas blancas potásicas correspondientes a las filitas-esquistos azulados, cuarcitas y venas sinfoliares de la Unidad de Beni Mezala-2 y Beni Mezala-1, en el norte y de su unidad homóloga en el sur. En las filitas azules con micas blancas y cloritas hay micas blancas potásicas que definen la foliación principal y de crenulación (Tabla 4.1.11; análisis 7 a 10, 14 a 16, 20, 36 a 53 y análisis 60 a 69), micas desorientadas (presumiblemente posteriores; Tabla 4.1.11, análisis 17 a 19, 21, 22, 54 a 56) y reemplazando a cianita (análisis 57 a 59). En cualquier caso, los datos químicos permiten que se pueda distinguir entre las micas blancas potásicas de cada sector (norte y sur). La mica blanca potásica de las filitas del sector norte (independientemente de su textura) muestra un contenido medio de Si de 3.14 *apfu*, 0,35 *apfu* de Fe+Mg y una fracción molar de Mg media (#Mg) de 0.35; mientras que la mica blanca de las filitas del sector sur presenta menor cantidad de Si y Fe+Mg que la del sector norte (Fig. 4.1.25.a). Globalmente, la composición química de las micas blancas potásicas de las filitas azules sugiere que estas son fengitas (Tabla 4.1.11), sin embargo, estas micas se sitúan muy por encima de la línea de sustitución fengítica ideal (Fig. 4.1.25.a), sugiriendo que puede tratarse de ferrimoscovitas. En resumen y de forma generalizada, en las unidades de Beni Mezala las fórmulas de las micas blancas potásicas reflejan la prevalencia de las sustituciones fengíticas ($^{\text{IV}}\text{Si}_1, \text{M}^{2+}_{-1} \text{ } ^{\text{IV}}\text{Al}_{-1} \text{ } ^{\text{VI}}\text{Al}_{-1}$) y $\text{Na}^+_{-1}, \text{K}^+_{-1}$. En el sector norte, los datos químicos revelan que las micas blancas potásicas de la Unidad de Beni Mezala-2 (la unidad menos profunda de las unidades de Beni Mezala) son las que mayor cantidad de Si y Fe+Mg presentan (Fig. 4.1.25.b). Algunas de las micas oblicuas a la foliación del sector norte muestran, tal y como se ha descrito en la sección 4.1.4 una curiosa distribución de dominios de mica potásica, mica de composición intermedia y mica sódica (paragonita), claramente diferenciables en las imágenes de BSE (Fig. 4.1.13.d-g; Tabla 4.1.11, análisis 17 a 19, 21, 22, 54 a 56). Estas micas blancas potásicas, junto a las que describen la foliación en estas filitas azules, son las que contienen menos Si y Fe+Mg dentro de cada unidad Beni Mezala y en cada sector (Fig. 4.1.25.c). Además, las micas blancas potásicas que coexisten con paragonita y micas de composición intermedia, independientemente de su textura, junto a las micas blancas potásicas que aparecen en la paragénesis con cianita y las micas blancas potásicas de las filitas azules que afloran en el sector sur son las que presentan mayor cantidad de Na en la capa interlaminar (Fig. 4.1.25.d).

Tabla 4.1.11. Selección de fórmulas estructurales de las micas blancas potásicas correspondientes a las filitas-esquistos azules, cuarcitas y venas sinfoliares de la Unidad de Beni Mezala-2 y Beni Mezala-1, en el norte y de su unidad homóloga en el sur. Los datos químicos, normalizados a $O_{10}(OH)_2$, se han ordenado en orden creciente del contenido en Si y teniendo en cuenta los rasgos texturales de las micas blancas. Números en **negrita**: micas blancas potásicas oblicuas a la foliación; en *cursiva*: micas blancas potásicas reemplazando cianita. d: micas detríticas en las cuarcitas.

	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Ti	Fe	Mn	Mg	Σ Oct.	Ca	Na	K	Σ Inter.	# Mg	# Na
Beni Mezala-2 norte														
MG-61 (Cuarcita)														
1	3.11	0.89	1.78	0.03	0.14	0.00	0.11	2.05	0.00	0.06	0.96	1.02	0.43	0.05
2	3.15	0.85	1.79	0.00	0.16	0.00	0.12	2.07	0.00	0.03	0.96	0.99	0.43	0.03
3	3.18	0.82	1.79	0.02	0.08	0.00	0.13	2.02	0.00	0.04	0.97	1.01	0.60	0.04
4d	3.07	0.93	1.84	0.03	0.10	0.00	0.06	2.03	0.00	0.11	0.88	0.99	0.36	0.11
5d	3.35	0.65	1.63	0.02	0.15	0.00	0.25	2.05	0.00	0.01	0.94	0.95	0.63	0.01
6d	3.36	0.64	1.61	0.02	0.16	0.00	0.28	2.06	0.00	0.02	0.92	0.94	0.64	0.02
MG-62 (Filita. Ms+Chl)														
7	3.14	0.86	1.69	0.02	0.24	0.00	0.13	2.09	0.00	0.06	0.94	1.00	0.36	0.06
8	3.17	0.83	1.69	0.02	0.22	0.00	0.15	2.08	0.00	0.06	0.91	0.97	0.40	0.06
9	3.18	0.82	1.72	0.02	0.20	0.00	0.12	2.06	0.00	0.06	0.91	0.98	0.37	0.07
10	3.25	0.75	1.73	0.02	0.20	0.00	0.12	2.07	0.00	0.03	0.88	0.91	0.37	0.03
Beni Mezala-1 norte														
MG-19 (Cuarcita)														
11	3.22	0.78	1.77	0.01	0.05	0.01	0.22	2.04	0.00	0.02	0.96	0.98	0.83	0.02
12	3.26	0.74	1.77	0.01	0.04	0.01	0.22	2.05	0.00	0.07	0.92	0.99	0.85	0.07
13d	3.35	0.65	1.70	0.02	0.07	0.00	0.24	2.03	0.01	0.06	0.85	0.92	0.77	0.07
MG-15 (Filita. Micas blancas+Chl)														
14	3.07	0.93	1.83	0.01	0.15	0.01	0.06	2.06	0.00	0.23	0.74	0.97	0.30	0.24
15	3.11	0.89	1.76	0.02	0.19	0.00	0.10	2.06	0.00	0.16	0.82	0.98	0.33	0.16
16	3.16	0.84	1.76	0.01	0.20	0.00	0.09	2.07	0.00	0.10	0.81	0.91	0.31	0.11
17	3.07	0.93	1.79	0.02	0.19	0.00	0.06	2.06	0.01	0.20	0.79	0.99	0.22	0.20
18	3.12	0.88	1.73	0.02	0.22	0.01	0.08	2.06	0.01	0.15	0.84	0.99	0.27	0.15
19	3.20	0.80	1.70	0.01	0.21	0.01	0.13	2.05	0.00	0.12	0.85	0.97	0.38	0.12
MG-14 (Filita. Micas blancas+Chl)														
20	3.07	0.93	1.81	0.02	0.16	0.00	0.07	2.06	0.00	0.19	0.77	0.97	0.30	0.20
21	3.09	0.91	1.88	0.02	0.17	0.02	0.00	2.11	0.00	0.21	0.69	0.90	0.00	0.23
22	3.10	0.90	1.83	0.00	0.15	0.00	0.08	2.05	0.00	0.16	0.82	0.98	0.34	0.22
MG-12 (Cuarcita)														
23	3.09	0.91	1.85	0.03	0.09	0.00	0.06	2.04	0.00	0.07	0.94	1.02	0.40	0.07
24	3.17	0.83	1.66	0.02	0.25	0.00	0.14	2.07	0.01	0.02	0.98	1.01	0.36	0.02
25	3.22	0.78	1.60	0.02	0.26	0.00	0.18	2.07	0.01	0.03	0.97	1.01	0.40	0.03
26d	3.08	0.92	1.90	0.02	0.07	0.00	0.04	2.04	0.00	0.10	0.86	0.96	0.39	0.10
27d	3.19	0.81	1.62	0.02	0.30	0.00	0.15	2.09	0.00	0.01	1.01	1.02	0.34	0.01
28d	3.23	0.77	1.66	0.01	0.23	0.01	0.16	2.08	0.00	0.01	0.97	0.98	0.40	0.01
MG-63' (Vena qz + cuarcita)														
29	3.12	0.88	1.72	0.02	0.14	0.00	0.12	2.01	0.00	0.08	1.02	1.10	0.48	0.08
30	3.14	0.86	1.68	0.01	0.25	0.00	0.14	2.08	0.00	0.07	0.93	0.99	0.37	0.07
31	3.21	0.79	1.65	0.02	0.24	0.00	0.16	2.06	0.00	0.05	0.97	1.02	0.39	0.05
32d	3.12	0.88	1.72	0.04	0.17	0.00	0.12	2.06	0.00	0.03	0.93	0.96	0.41	0.03
33d	3.15	0.85	1.69	0.03	0.26	0.01	0.07	2.05	0.01	0.01	0.98	1.00	0.21	0.01
34d	3.17	0.83	1.68	0.03	0.14	0.00	0.17	2.02	0.00	0.07	0.95	1.01	0.55	0.07

Continuación Tabla 4.1.11.

	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Ti	Fe	Mn	Mg	Σ Oct.	Ca	Na	K	Σ Inter.	# Mg	# Na
Beni Mezala-1 norte														
MG-63' (Vena qz + cuarcita)														
35d	3.30	0.70	1.58	0.03	0.18	0.01	0.23	2.03	0.00	0.08	0.93	1.01	0.56	0.08
MG-63 (Esquisto gris. Ms+Chl)														
36	3.04	0.96	1.89	0.04	0.07	0.00	0.04	2.03	0.00	0.08	0.91	1.00	0.34	0.08
37	3.13	0.87	1.76	0.01	0.21	0.00	0.11	2.08	0.00	0.07	0.95	1.02	0.34	0.07
38	3.15	0.85	1.71	0.01	0.22	0.01	0.12	2.07	0.00	0.05	0.97	1.02	0.36	0.05
39	3.23	0.77	1.69	0.02	0.22	0.00	0.15	2.09	0.00	0.04	0.91	0.95	0.41	0.04
MG-64 (Esquisto negro. Ms+Chl)														
40	3.11	0.89	1.72	0.01	0.20	0.00	0.11	2.05	0.00	0.04	0.98	1.02	0.36	0.04
41	3.11	0.89	1.75	0.01	0.18	0.00	0.11	2.05	0.00	0.04	0.98	1.02	0.39	0.04
42	3.15	0.85	1.68	0.01	0.23	0.00	0.12	2.04	0.00	0.08	0.98	1.06	0.34	0.07
43	3.15	0.85	1.70	0.01	0.21	0.00	0.12	2.05	0.00	0.05	0.97	1.02	0.37	0.04
44	3.19	0.81	1.66	0.02	0.21	0.00	0.15	2.05	0.01	0.04	0.96	1.01	0.42	0.04
45	3.21	0.79	1.76	0.00	0.17	0.00	0.10	2.03	0.00	0.06	0.94	1.00	0.37	0.06
MG-65 (Esquisto azul humo. Ms+Chl)														
46	3.10	0.90	1.70	0.05	0.23	0.00	0.08	2.07	0.00	0.01	0.95	0.96	0.26	0.01
47	3.12	0.88	1.77	0.01	0.19	0.01	0.10	2.08	0.00	0.03	0.94	0.97	0.34	0.03
48	3.13	0.87	1.72	0.02	0.21	0.00	0.11	2.07	0.00	0.03	0.95	0.98	0.34	0.03
49	3.13	0.87	1.75	0.01	0.18	0.00	0.11	2.06	0.00	0.02	0.95	0.97	0.38	0.02
50	3.19	0.81	1.71	0.02	0.17	0.00	0.15	2.06	0.00	0.06	0.95	1.02	0.46	0.06
Beni Mezala sur														
MP-107 (Filita azul humo. Micas blancas+Chl)														
51	3.04	0.96	1.91	0.03	0.08	0.00	0.03	2.06	0.00	0.17	0.77	0.94	0.27	0.18
52	3.08	0.92	1.85	0.02	0.14	0.00	0.06	2.07	0.03	0.20	0.65	0.88	0.30	0.23
53	3.20	0.80	1.82	0.01	0.14	0.00	0.10	2.07	0.00	0.14	0.75	0.89	0.42	0.16
54	3.06	0.94	1.86	0.01	0.14	0.01	0.04	2.06	0.00	0.19	0.79	0.98	0.23	0.19
55	3.11	0.89	1.87	0.01	0.12	0.00	0.05	2.05	0.00	0.19	0.76	0.96	0.28	0.20
56	3.17	0.83	1.78	0.02	0.15	0.00	0.12	2.06	0.01	0.18	0.73	0.92	0.44	0.20
57	3.05	0.95	1.87	0.01	0.13	0.00	0.05	2.07	0.01	0.23	0.72	0.96	0.29	0.24
58	3.09	0.91	1.86	0.01	0.12	0.00	0.06	2.06	0.00	0.16	0.78	0.94	0.36	0.17
59	3.11	0.89	1.86	0.02	0.14	0.00	0.05	2.07	0.01	0.13	0.77	0.92	0.28	0.15
MP-108 (Filita azul humo. Micas blancas+Chl)														
60	3.09	0.91	1.85	0.01	0.13	0.00	0.09	2.08	0.01	0.21	0.73	0.95	0.40	0.23
61	3.12	0.88	1.86	0.02	0.13	0.00	0.05	2.06	0.00	0.17	0.77	0.94	0.30	0.18
MP-109A (Filita azul humo. Ms+Chl)														
62	3.06	0.94	1.84	0.01	0.15	0.00	0.06	2.07	0.00	0.16	0.81	0.97	0.29	0.17
63	3.11	0.89	1.84	0.01	0.14	0.00	0.07	2.07	0.00	0.12	0.84	0.96	0.32	0.12
64	3.19	0.81	1.82	0.01	0.11	0.00	0.05	1.99	0.05	0.26	0.73	1.03	0.32	0.25
MP-109B (Esquisto azul humo. Ms+chl)														
65	3.09	0.91	1.86	0.02	0.07	0.00	0.07	2.03	0.00	0.13	0.80	0.93	0.50	0.14
66	3.13	0.87	1.82	0.02	0.10	0.00	0.10	2.04	0.00	0.10	0.83	0.93	0.52	0.11
67	3.15	0.85	1.79	0.03	0.08	0.00	0.13	2.02	0.00	0.18	0.79	0.97	0.61	0.18
68	3.16	0.84	1.77	0.03	0.09	0.00	0.15	2.04	0.01	0.13	0.82	0.95	0.62	0.14
69	3.18	0.82	1.77	0.03	0.10	0.00	0.14	2.04	0.00	0.09	0.82	0.91	0.59	0.10

También se han estudiado las micas blancas potásicas de algunas cuarcitas de las unidades de Beni Mezala en el sector norte (Tabla 4.1.11, análisis 1 a 6d, 11 a 13d y 23 a 28d). En estas cuarcitas hay micas neoformadas que describen una ligera lineación (Fig. 4.1.11. b-d) y detríticas (Fig. 4.1.11.a). Desde el punto de vista químico, las primeras muestran una

composición parecida a las micas de las filitas azules (Fig. 4.1.25.e) y las segundas exhiben una composición más heterogénea, con los valores más altos y bajos en Si y Fe+Mg (círculos rojos de la Fig. 4.1.25.e). Asimismo, las micas blancas potásicas de la cuarcita menos profunda de la Unidad de Beni Mezala-1 (MG-19) son las que presentan una relación $Mg/(Mg+Fe)$ más elevada respecto al resto de micas blancas potásicas (> 0.77 ; Tabla 4.1.11, análisis 11 a 13) y las que mejor manifiestan la prevalencia de la sustitución fengítica (círculo negro de la Fig. 4.1.25e).

Sin embargo, las micas blancas potásicas descritas de las filitas azules y algunas cuarcitas de las unidades de Beni Mezala (tanto las del sector norte como las del sur), de una unidad tectónica inferior, muestran contenidos fengíticos más bajos que las de las cuarcitas de Boquete de Anyera (círculo azul en Fig. 4.1.25.a y e).

A continuación, se describen los datos químicos de las micas blancas potásicas que aparecen en filitas, esquistos y en venas sinfoliadas de estos con paragénesis distintas a las descritas hasta ahora (paragénesis con pumpellyita, con cianita y con talco). En las representaciones gráficas de estos datos también se muestran los de las micas blancas potásicas que aparecen en las filitas azules descritas con anterioridad.

Las paragénesis con pumpellyita aparecen en ciertas filitas azules, menos comunes que las que se acaban de describir y en venas sinfoliadas de cuarzo o de plagioclasa. En el caso de las filitas, tal y como se describió anteriormente, la mica blanca potásica aparece intercrecida en paralelo con pumpellyita y epidota (Fig. 4.1.14.e-f; Tabla 4.1.12, análisis 10 a 15). Esta mica muestra contenidos en Si relativamente uniformes (entre 3.14 y 3.18 *apfu*) y contenidos en Fe+Mg de ~ 0.26 *apfu*.

En cuanto a las paragénesis con cianita, estas se han identificado únicamente en venas sinfoliadas de cuarzo asociadas a las unidades de Beni Mezala. Las micas blancas potásicas de esta paragénesis muestran variaciones composicionales en función de su textura (Fig. 4.1.16.e-f). La primera generación de mica blanca (Ms1, análisis 1, 3, 4, 5 Tabla 4.1.13) en equilibrio con la cianita, muestra el contenido de Si más uniforme de las distintas micas diferenciadas en estas muestras (~ 3.10 *apfu* de Si) y sin diferencias entre las analizadas en el sector norte y en el sur. La mica blanca que crece reemplazando a la cianita (Ms2, análisis 2, 6, 7, 8, 15 y 16, Tabla 4.1.13) presenta mayor variación química y, en ocasiones, son las más ricas en K. Estas micas muestran contenidos en Si de 3.10 *apfu* en el norte y un contenido máximo de 3.21 *apfu* en el sur. La mica blanca intercrecida con clorita en el contacto entre la cianita y el cuarzo (Ms3, análisis 10 a 14 y 17) contiene 3.15 *apfu* de Si medio en el sector sur. En el sector norte, los análisis realizados están altamente contaminados con clorita. Es una de las micas blancas potásicas menos fengíticas (Fig. 4.1.26.a) y más ricas en Na (Fig. 4.1.26.b).

Tabla 4.1.12. Fórmulas estructurales de las micas blancas potásicas de la asociación con pumpellyita de la Unidad de Beni Mezala-1, que solo aflora en el sector norte. Los datos químicos (normalizados a $O_{10}(OH)_2$) se han ordenado en función de la profundidad y en orden creciente del contenido en Si.

	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Ti	Fe	Mn	Mg	Σ Oct.	Ca	Na	K	Σ Inter.	#Mg	#Na
MG-14' (Vena cuarzo)														
1	3.11	0.89	1.78	0.02	0.16	0.00	0.11	2.07	0.00	0.14	0.79	0.93	0.42	0.15
2	3.13	0.87	1.78	0.00	0.18	0.00	0.12	2.08	0.00	0.12	0.81	0.93	0.41	0.13
3	3.14	0.86	1.82	0.00	0.15	0.00	0.09	2.05	0.00	0.13	0.82	0.95	0.37	0.13
4	3.17	0.83	1.84	0.00	0.14	0.00	0.09	2.07	0.00	0.11	0.73	0.84	0.40	0.13
5	3.18	0.82	1.75	0.02	0.18	0.00	0.12	2.08	0.00	0.10	0.77	0.87	0.40	0.11
6	3.20	0.80	1.77	0.00	0.17	0.00	0.11	2.05	0.00	0.09	0.83	0.92	0.40	0.10
7	3.22	0.78	1.79	0.00	0.15	0.00	0.09	2.04	0.00	0.13	0.78	0.90	0.38	0.14
MG-13' (Vena de cuarzo)														
8	3.08	0.92	1.89	0.02	0.10	0.01	0.03	2.05	0.01	0.05	0.82	0.88	0.22	0.05
9	3.17	0.83	1.83	0.01	0.12	0.01	0.08	2.05	0.01	0.02	0.83	0.87	0.41	0.02
RMG-13Df (Filita azul)														
10	3.14	0.86	1.77	0.02	0.16	0.00	0.10	2.06	0.02	0.15	0.75	0.92	0.38	0.17
11	3.14	0.86	1.79	0.01	0.15	0.00	0.10	2.06	0.01	0.11	0.84	0.95	0.42	0.11
12	3.15	0.85	1.83	0.01	0.14	0.00	0.09	2.06	0.01	0.13	0.76	0.90	0.39	0.14
13	3.15	0.85	1.81	0.01	0.15	0.00	0.09	2.06	0.00	0.10	0.83	0.94	0.36	0.11
14	3.16	0.84	1.80	0.01	0.16	0.00	0.13	2.11	0.02	0.13	0.67	0.82	0.45	0.16
15	3.18	0.82	1.80	0.01	0.17	0.00	0.11	2.09	0.02	0.08	0.77	0.87	0.39	0.09

Tabla 4.1.13. Fórmulas estructurales de las micas blancas de la paragénesis con cianita de la Unidad de Beni Mezala. Los datos químicos (normalizados a $O_{10}(OH)_2$) se han ordenado en función del sector (norte o sur), en orden creciente de Si y según la textura de la mica blanca potásica (**Ms1**, en equilibrio con la cianita, **números en negrita**; Ms2, reemplazando a la cianita, números en cursiva; *Ms3, junto a clorita en el contacto de la cianita con el cuarzo).

	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Ti	Fe	Mn	Mg	Σ Oct.	Ca	Na	K	Σ Inter.	#Mg	#Na
Beni Mezala-1 (N)														
MG-13Av (Vena de cuarzo)														
1	3.10	0.90	1.79	0.02	0.16	0.01	0.07	2.05	0.01	0.15	0.81	0.97	0.31	0.16
2	3.10	0.90	1.80	0.02	0.17	0.00	0.07	2.06	0.01	0.15	0.79	0.95	0.30	0.16
Beni Mezala (S)														
MP-109C (Vena de cuarzo)														
3	3.06	0.94	1.88	0.00	0.11	0.00	0.05	2.04	0.00	0.20	0.76	0.97	0.31	0.21
4	3.10	0.90	1.86	0.01	0.11	0.00	0.06	2.04	0.00	0.18	0.78	0.96	0.38	0.19
5	3.11	0.89	1.82	0.01	0.14	0.00	0.08	2.05	0.00	0.21	0.76	0.97	0.36	0.22
6	3.08	0.92	1.86	0.01	0.12	0.00	0.06	2.05	0.01	0.19	0.70	0.91	0.35	0.21
7	3.13	0.87	1.88	0.00	0.09	0.00	0.05	2.03	0.00	0.17	0.74	0.92	0.35	0.19
8	3.13	0.87	1.84	0.01	0.12	0.00	0.08	2.04	0.00	0.15	0.78	0.93	0.40	0.16
9	3.21	0.79	1.84	0.01	0.10	0.00	0.13	2.07	0.01	0.01	0.79	0.82	0.56	0.02
10*	3.08	0.92	1.79	0.01	0.14	0.00	0.07	2.01	0.01	0.17	0.83	1.01	0.33	0.17
11*	3.12	0.88	1.83	0.01	0.12	0.00	0.09	2.05	0.02	0.15	0.78	0.95	0.43	0.16
12*	3.14	0.86	1.82	0.01	0.12	0.01	0.06	2.04	0.01	0.13	0.82	0.96	0.34	0.14
13*	3.18	0.82	1.94	0.00	0.04	0.00	0.05	2.03	0.01	0.15	0.66	0.82	0.55	0.18
14*	3.20	0.80	1.85	0.01	0.09	0.00	0.10	2.05	0.00	0.15	0.70	0.86	0.53	0.17
MP-109C PB (Vena de cuarzo)														
15	3.10	0.90	1.93	0.00	0.07	0.00	0.03	2.04	0.01	0.03	0.92	0.95	0.32	0.03
16	3.18	0.82	1.87	0.00	0.07	0.01	0.10	2.05	0.00	0.00	0.87	0.88	0.57	0.00
17*	3.17	0.83	1.83	0.01	0.10	0.00	0.08	2.03	0.00	0.10	0.83	0.94	0.44	0.11

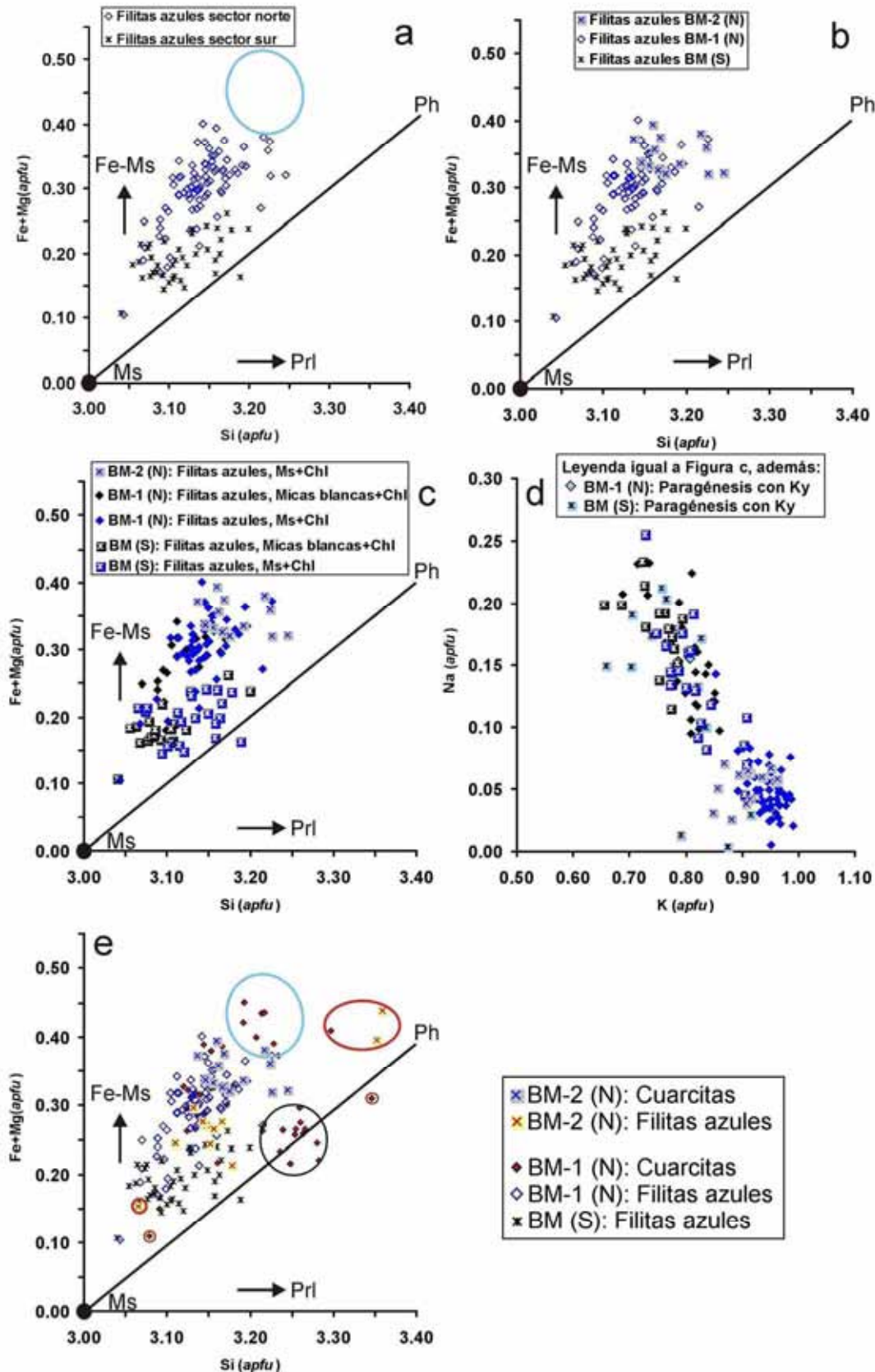


Figura 4.1.25. Diagramas composicionales correspondientes a las micas blancas potásicas de las filitas azules y cuarcitas de las unidades de Beni Mezala. El círculo azul del diagrama **a** y **e** representa el campo en el que se encuentran las micas blancas potásicas de las cuarcitas más profundas de la Unidad de Boquete de Anyera. El círculo rojo del diagrama **e** rodea las micas blancas potásicas detríticas de las cuarcitas de Beni Mezala-1 en el sector norte.

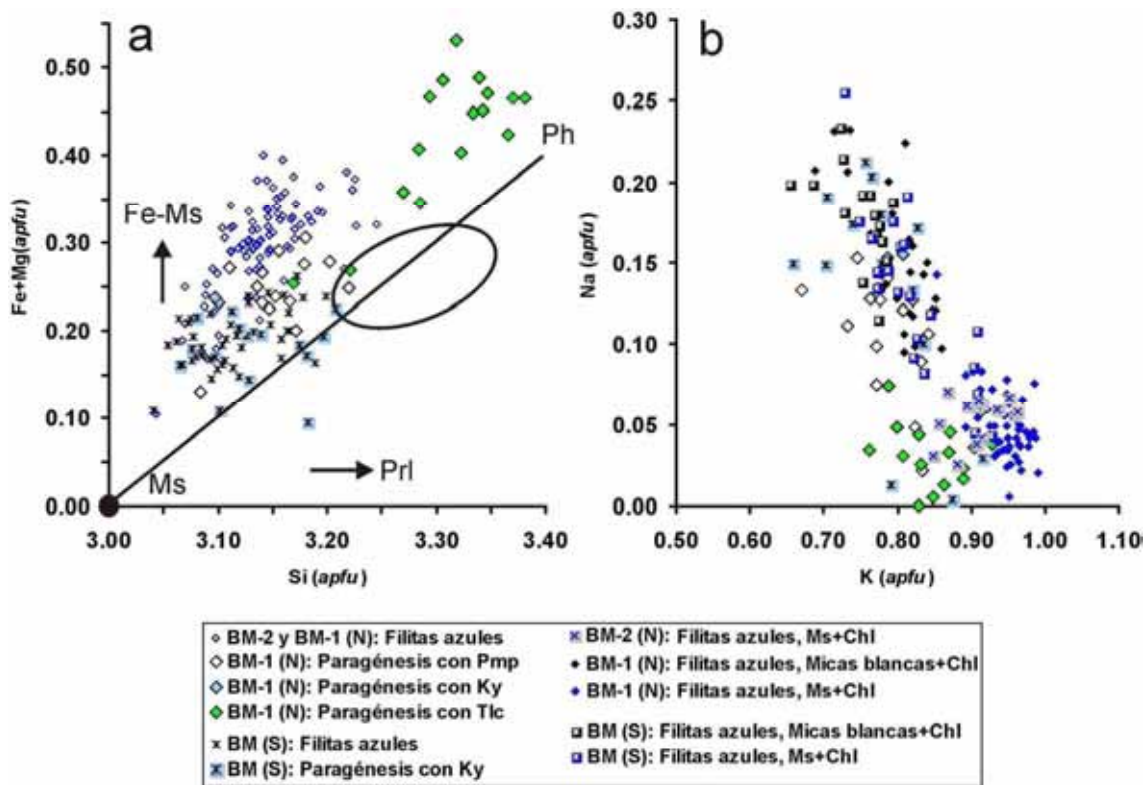


Figura 4.1.26. Diagramas composicionales correspondientes a las micas blancas potásicas de las filitas azules y distintas paragénesis de las unidades de Beni Mezala. El círculo negro de la imagen **a** representa el campo en el que se encuentran las micas blancas potásicas de las cuarcitas adyacentes a los esquistos claros de la paragénesis con talco.

Por último, la mica blanca de los esquistos claros con talco presenta un contenido en Si entre 3.17 y 3.38 *apfu*, un contenido en Fe+Mg entre 0.25 y 0.60 *apfu* y una carga interlaminar entre 0.85 y 0.98 *apfu*, correspondiente esencialmente al K (Tabla 4.1.14, Fig. 4.1.26.b). Estas micas se caracterizan, por tanto, por un contenido alto de Fe+Mg y Si (Fig. 4.1.26.a). La Figura 4.1.26.a indica que la influencia celadonítica-fengítica en la composición de la mica es escasa o prácticamente nula, al igual que su sustitución illítica. Por el contrario, se define una buena tendencia de Fe+Mg vs. Al^{VI} (Fig. 4.1.27.a), indicando que la principal sustitución es la biotítica ($^{VI}Al_2$, $^{VI}(Fe+Mg)_3$). Esta tendencia podría, sin embargo, representar que esta variación composicional se debe a la contaminación por fases trioctaédricas en relación con un déficit en la carga interlaminar, tal y como se muestra en la Figura 4.1.27.b a partir del diagrama propuesto por Baldelli *et al.* (1989).

Tabla 4.1.14. Fórmulas estructurales de las micas blancas de las muestras de paragénesis con talco de la Unidad de Beni Mezala normalizadas a $O_{10}(OH)_2$.

Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Ti	Fe	Mn	Mg	Σ Oct	Ca	Na	K	Σ Inter	#Mg	#Na
MG-18 (Esquisto claro)													
3.27	0.73	1.70	0.01	0.10	0.00	0.26	2.08	0.01	0.07	0.79	0.87	0.71	0.08
3.29	0.71	1.65	0.00	0.19	0.00	0.28	2.11	0.00	0.00	0.83	0.83	0.60	0.00
3.32	0.68	1.66	0.02	0.10	0.00	0.30	2.09	0.00	0.04	0.83	0.87	0.74	0.05
3.35	0.65	1.64	0.02	0.15	0.00	0.32	2.13	0.01	0.03	0.76	0.80	0.68	0.04
3.37	0.63	1.65	0.01	0.13	0.00	0.29	2.09	0.00	0.03	0.81	0.84	0.69	0.04
RMG-18 (Esquisto claro)													
3.17	0.83	1.75	0.03	0.11	0.00	0.14	2.04	0.01	0.02	0.89	0.92	0.55	0.03
3.22	0.78	1.77	0.02	0.11	0.00	0.16	2.06	0.00	0.05	0.80	0.85	0.60	0.06
3.28	0.72	1.65	0.02	0.12	0.00	0.23	2.02	0.00	0.04	0.93	0.97	0.67	0.04
3.28	0.72	1.63	0.03	0.15	0.00	0.26	2.06	0.01	0.01	0.86	0.89	0.63	0.01
3.31	0.69	1.55	0.02	0.19	0.00	0.30	2.06	0.00	0.04	0.90	0.94	0.62	0.04
3.32	0.68	1.55	0.02	0.23	0.00	0.30	2.10	0.00	0.05	0.87	0.92	0.57	0.05
3.33	0.67	1.58	0.02	0.17	0.00	0.28	2.05	0.00	0.06	0.91	0.97	0.63	0.06
3.34	0.66	1.58	0.02	0.15	0.01	0.30	2.06	0.00	0.03	0.87	0.91	0.66	0.04
3.34	0.66	1.55	0.02	0.16	0.00	0.33	2.07	0.00	0.02	0.89	0.91	0.67	0.02
3.37	0.63	1.58	0.02	0.13	0.00	0.33	2.07	0.02	0.03	0.83	0.87	0.72	0.03
3.38	0.62	1.58	0.01	0.13	0.01	0.33	2.07	0.00	0.01	0.85	0.86	0.70	0.01

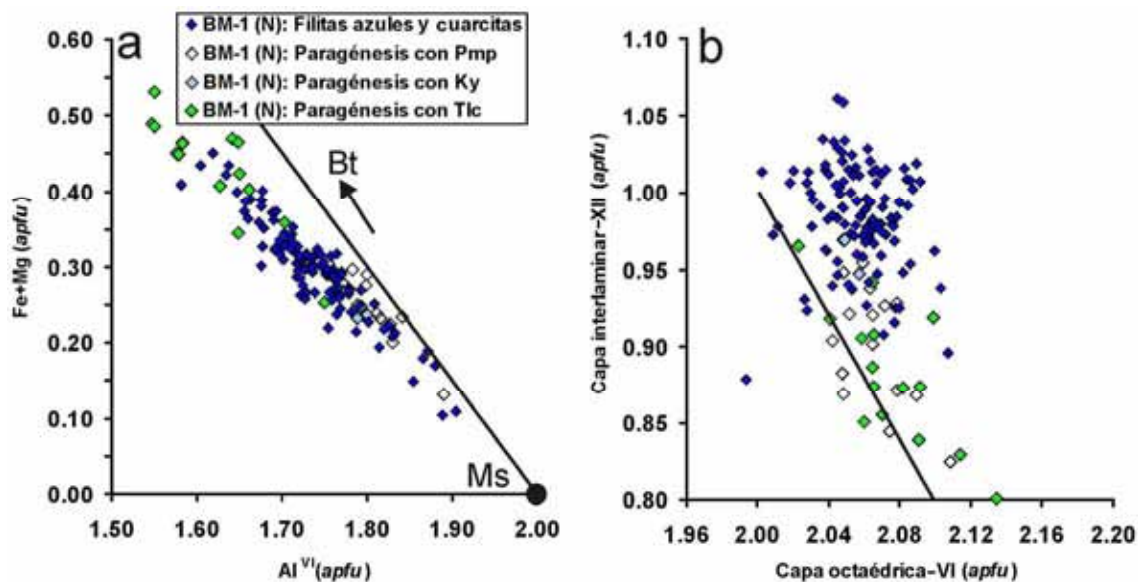


Figura 4.1.27. Diagramas composicionales de las micas blancas potásicas de las filitas y cuarcitas de la Unidad de Beni Mezala-1 que afloran en el norte y de las distintas paragénesis minerales de ésta.

4.1.7.3. Micas blancas intermedias, paragonitas y margaritas

La mica blanca de composición intermedia paragonita-moscovita (mica Na-K, mica sodo-potásica) está presente en todas las unidades de Federico (Tablas 4.1.2, 4.1.9 y 4.1.15). La paragonita se encuentra en todas las unidades de Federico a excepción de la Unidad de Tizgarín. Si bien, en el caso de la Unidad de Boquete de Anyera, a pesar de haberse identificado por XRD, el estudio (o análisis puntuales) de SEM no manifiesta la presencia de la misma. La margarita y micas con composición intermedia paragonita-margarita (mica Na-Ca, mica intermedia sodo-cálcica) se han identificado solamente en las unidades de Beni Mezala. Una selección de los datos químicos de las micas blancas de composiciones intermedias, paragonitas y margaritas analizadas se recoge en la Tabla 4.1.15.

La paragonita y la mica Na-K definen la foliación principal de las filitas en las que aparecen junto a micas blancas potásicas y clorita (Tabla 4.1.15, análisis 2, 5, 7 a 10, 22, 23, 26 y 27). Estas micas Na-K suelen ser las más ricas en Si (Fig. 4.1.28.a), con un contenido próximo o superior a 3.03 *apfu* y se concentran en dos poblaciones en función de su relación Na/(Na+K) (Fig. 4.1.28.b). Además, en las filitas azules de la Unidad de Beni Mezala-1 del sector norte aparecen formando una textura en dominios claramente identificables a escala del SEM (Fig. 4.1.13d-g). En este caso, la paragonita presenta una importante cantidad de Ca en la capa interlaminar y su contenido en Si medio es de 2.98 *apfu* (Tabla 4.1.15, análisis 4, 6, 15 y 16). En las muestras de Beni Mezala, donde aparece cianita, la mica blanca contiene importantes cantidades de Ca en las muestras tomadas en el sector norte (Tabla 4.1.15, análisis 28 y 29; Fig. 4.1.28.c) mientras que, en las muestras del sector sur, la mica dominante es margarita (Tabla 4.1.15, análisis 30 a 33; Fig. 4.1.28.c).

Las micas blancas del sector sur en estas paragénesis son las más ricas en Ca (Tabla 4.1.15) y, fundamentalmente, se pueden diferenciar dos poblaciones de micas intermedias Na-K en las filitas violáceas de la Unidad de Boquete de Anyera y filitas azules de la Unidad de Beni Mezala-1 en el sector norte y en el sur (Fig. 4.1.28.b).

Tabla 4.1.15. Fórmulas estructurales representativas de las micas blancas intermedias, paragonitas y margaritas de la Unidad de Boquete de Anyera y Beni Mezala normalizadas a $O_{10}(OH)_2$. Las denominadas con números en **negrita** son de micas blancas oblicuas a la foliación principal de las filitas. Las denominadas con números en *cursiva* son micas que reemplazan a cianita, ya sea en las filitas azules del sur (análisis 17 a 21) o reemplazando a la cianita presente en las venas de cuarzo y plagioclase (análisis 28 a 33). El resto de fórmulas estructurales corresponden a micas blancas que definen la foliación principal. →

	Mica	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Ti	Fe	Mn	Mg	Σ Oct.	Ca	Na	K	Σ Inter.	#Mg	#Ms	#Pg	#Mrg
Boquete de Anyera (N)																	
MG-23f (Filita violácea)																	
1	Na-K	2.95	1.05	1.92	0.01	0.10	0.00	0.03	2.07	0.09	0.46	0.34	0.89	0.25	0.38	0.52	0.10
2	Na-K	3.06	0.94	1.95	0.01	0.08	0.01	0.01	2.08	0.05	0.47	0.25	0.77	0.14	0.33	0.61	0.06
3	Na-K	3.08	0.92	1.90	0.01	0.07	0.00	0.04	2.03	0.05	0.30	0.54	0.89	0.35	0.61	0.34	0.05
Beni Mezala-1 (N)																	
MG-15 (Filita azul. Mica blanca+Chl)																	
4	Na-K	2.97	1.03	1.93	0.01	0.08	0.00	0.04	2.06	0.06	0.56	0.27	0.89	0.32	0.30	0.63	0.07
5	Na-K	2.98	1.02	1.96	0.00	0.07	0.00	0.02	2.06	0.06	0.66	0.16	0.87	0.25	0.18	0.76	0.06
6	Na-K	2.99	1.01	1.95	0.01	0.08	0.00	0.03	2.08	0.05	0.58	0.24	0.87	0.29	0.28	0.67	0.05
7	Na-K	3.01	0.99	1.93	0.01	0.08	0.00	0.04	2.06	0.01	0.61	0.27	0.90	0.31	0.30	0.68	0.02
8	Na-K	3.04	0.96	1.84	0.01	0.15	0.00	0.04	2.04	0.01	0.31	0.67	1.00	0.21	0.67	0.31	0.01
9	Na-K	3.05	0.95	1.93	0.01	0.09	0.00	0.03	2.06	0.02	0.57	0.29	0.88	0.28	0.33	0.65	0.02
10	Na-K	3.08	0.92	1.86	0.01	0.15	0.00	0.04	2.06	0.02	0.35	0.57	0.94	0.23	0.61	0.37	0.02
MG-14 (Filita azul. Mica blanca+Chl)																	
11	Na-Ca	2.61	1.39	2.03	0.01	0.05	0.02	0.05	2.15	0.33	0.48	0.03	0.83	0.53	0.03	0.58	0.39
12	Na-Ca	2.70	1.30	2.00	0.02	0.04	0.01	0.00	2.09	0.23	0.69	0.08	1.00	0.00	0.08	0.69	0.23
13	Pg	2.80	1.20	2.00	0.00	0.04	0.00	0.00	2.04	0.14	0.79	0.06	0.99	0.00	0.06	0.80	0.15
14	Na-Ca	2.85	1.15	1.97	0.02	0.04	0.00	0.04	2.07	0.19	0.55	0.07	0.82	0.46	0.09	0.67	0.24
15	Na-K	3.01	0.99	1.89	0.00	0.07	0.04	0.04	2.03	0.09	0.47	0.45	1.00	0.36	0.45	0.47	0.09
16	Na-K	3.16	0.84	1.90	0.00	0.06	0.02	0.03	2.04	0.00	0.33	0.58	0.91	0.36	0.64	0.36	0.00
Beni Mezala (S)																	
MP-107 (Filita azul. Mica blanca+Chl)																	
17	Na-Ca	2.36	1.64	1.94	0.01	0.03	0.00	0.04	2.02	0.64	0.35	0.04	1.03	0.54	0.04	0.34	0.62
18	Mrg	2.38	1.62	1.91	0.01	0.04	0.00	0.01	1.98	0.76	0.22	0.03	1.02	0.26	0.03	0.22	0.75
19	Na-Ca	2.64	1.36	1.97	0.00	0.06	0.01	0.02	2.06	0.39	0.33	0.23	0.95	0.26	0.24	0.35	0.41
20	Na-K	2.71	1.29	1.91	0.01	0.10	0.00	0.03	2.05	0.31	0.30	0.39	1.00	0.22	0.40	0.30	0.31
21	Na-K	2.88	1.12	1.96	0.01	0.06	0.00	0.03	2.07	0.14	0.41	0.30	0.86	0.31	0.35	0.48	0.17
22	Na-K	2.95	1.05	1.88	0.01	0.14	0.00	0.05	2.08	0.08	0.36	0.50	0.94	0.25	0.52	0.39	0.09
23	Na-K	3.05	0.95	1.91	0.01	0.10	0.00	0.01	2.04	0.05	0.36	0.55	0.96	0.13	0.57	0.38	0.05
24	Na-K	3.17	0.83	1.83	0.02	0.12	0.00	0.06	2.03	0.01	0.28	0.65	0.94	0.34	0.69	0.30	0.01
MP-108 (Filita azul. Mica blanca+Chl)																	
25	Na-K	2.91	1.09	1.92	0.01	0.09	0.01	0.05	2.07	0.15	0.27	0.50	0.92	0.34	0.54	0.29	0.16
26	Na-K	3.00	1.00	1.90	0.01	0.10	0.00	0.03	2.05	0.08	0.30	0.58	0.96	0.22	0.60	0.31	0.08
27	Na-K	3.07	0.93	1.91	0.01	0.10	0.00	0.02	2.04	0.06	0.29	0.56	0.90	0.16	0.62	0.32	0.06
Paragénesis con Ky																	
Beni Mezala-1 (N)																	
RMG-13Av																	
28	Na-Ca	2.49	1.51	1.94	0.01	0.05	0.00	0.02	2.02	0.50	0.43	0.09	1.01	0.23	0.09	0.42	0.49
29	Na-Ca	2.49	1.51	2.11	0.00	0.05	0.00	0.00	2.17	0.34	0.36	0.06	0.76	0.00	0.08	0.47	0.44
Beni Mezala (S)																	
MP-109C PB																	
30	Mrg	2.01	1.99	1.92	0.00	0.03	0.00	0.03	1.99	0.96	0.13	0.00	1.09	0.50	0.00	0.12	0.88
31	Mrg	2.06	1.94	1.96	0.01	0.03	0.00	0.06	2.06	0.86	0.13	0.01	0.99	0.67	0.01	0.13	0.87
32	Na-Ca	2.36	1.64	1.96	0.00	0.02	0.00	0.09	2.08	0.61	0.31	0.03	0.95	0.83	0.03	0.33	0.64
33	Na-K	3.05	0.95	2.03	0.00	0.03	0.00	0.04	2.11	0.10	0.17	0.34	0.60	0.55	0.56	0.28	0.16

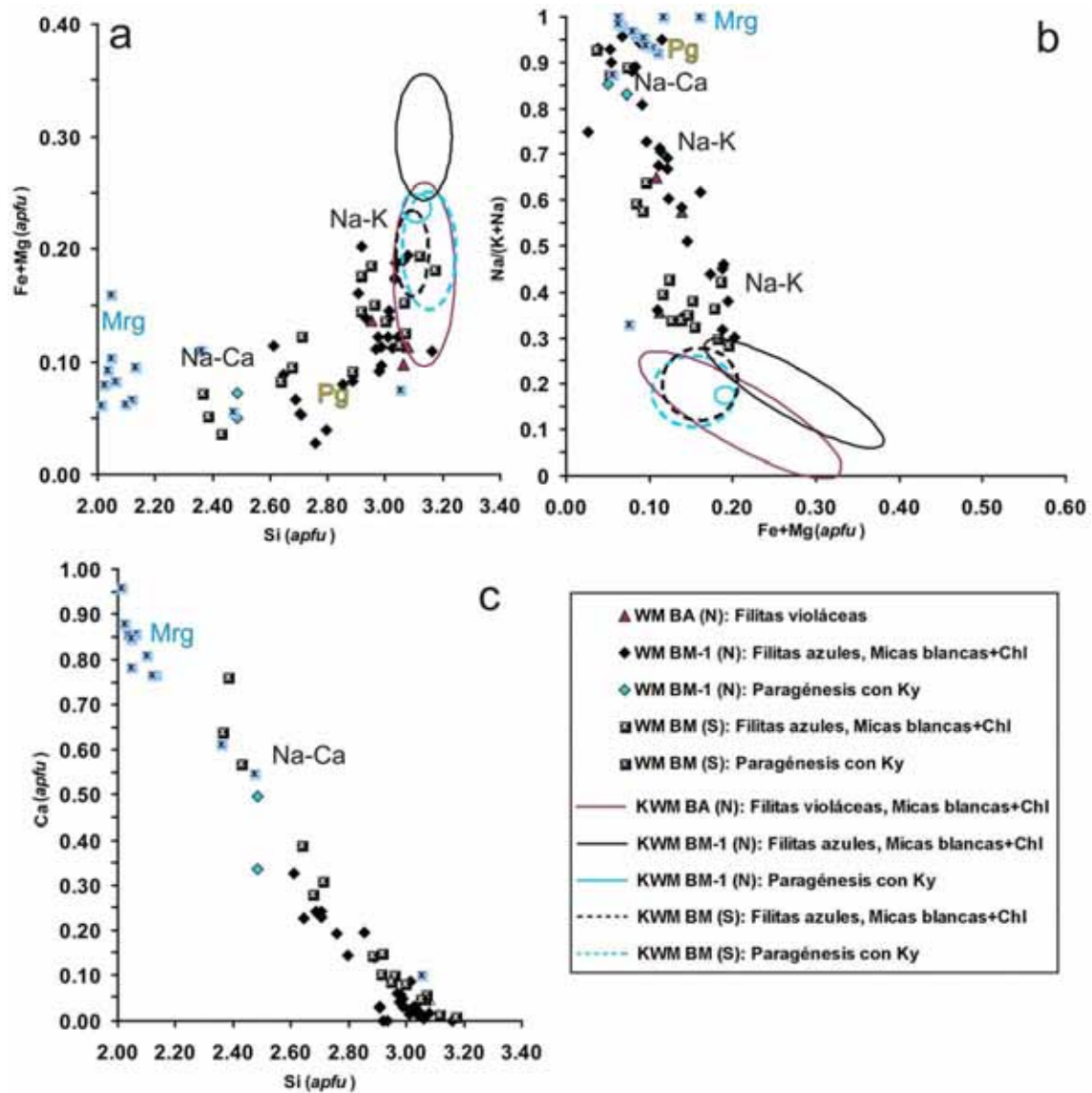


Figura 4.1.28. Diagramas composicionales de las micas blancas intermedias, paragonitas y margaritas (WM) de filitas violáceas de la Unidad de Boquete de Anyera y filitas azules y venas sinfoliares de cuarzo, plagioclasa y cianita de la Unidad de Beni Mezala-1 (norte y sur). Los círculos delimitan la zona que ocupan los datos químicos de las micas blancas potásicas (KWM) que aparecen en estas mismas litologías y unidades.

4.1.7.4. Cloritas

Se han analizado cloritas tanto trioctaédricas como di,trioctaédricas (Fig. 4.1.29). La presencia de clorita di,trioctaédrica se dedujo de la suma de cationes octaédricos, que en algunos casos es próxima a 5 apfu y de los contenidos en Si y Al, más altos que los de las cloritas trioctaédricas. Los análisis de las cloritas en los que se ha detectado una ligera contaminación de cationes de la intercapa (>0.05 apfu) se han eliminado.

Las cloritas trioctaédricas, en general, son de la especie clinocloro y aparecen junto a las micas blancas definiendo la lineación y foliación principal de las cuarcitas y filitas de las Unidades de Federico (Tabla 4.1.16), independientemente del área de estudio. Las cloritas que aparecen en las venas de cuarzo paralelas a la foliación de estas filitas (Fig. 4.1.29) y en

las venas de la paragénesis con pumpellyita o cianita (Fig. 4.1.29.b) son también clinocloros. Las cloritas di,trioctaédricas se hallan en las areniscas más profundas de las unidades gomárides intercrecidas con la illita autigénica o bien con la dickita a partir de la cual se forman. Además, las cloritas di,trioctaédricas se han observado en venas que cortan la foliación principal de las filitas azules de las unidades de Beni Mezala-2 y -1 en el sector norte (Tabla 4.1.16, análisis 17v, 18v, 31v, 32v, 33v; Fig 4.1.29.b) y en los esquistos claros y las venas sinfoliares de estos (Tabla 4.1.16, análisis 19 a 21; Fig. 4.1.29.b). Aunque todo el Fe se ha considerado en estado ferroso, según Fransolet y Bourguignon (1978) el contenido en Fe^{3+} en la clorita di,trioctaédrica suele ser más alto que el de Fe^{2+} . El hecho de que la suma de cationes octaédricos de estas cloritas (Fig. 4.1.29.b) sea superior a 5 *apfu* parece indicar un cierto grado de sustitución trioctaédrica y/o cantidades importantes de Fe^{3+} . En el caso de la paragénesis con talco, se sugiere un intercrecimiento de estas cloritas con interestratificado clorita-vermiculita, tal y como evidencia el estudio detallado de las cloritas que aparecen en las venas paralelas a la foliación de los esquistos claros de la Unidad de Beni Mezala-1 (sector norte) en la sección 4.4 de este capítulo y que no se han incluido en este apartado, aunque en la Figura 4.1.29.b se ha representado un círculo que se corresponde con el área donde se representa la composición química de estas “cloritas”.

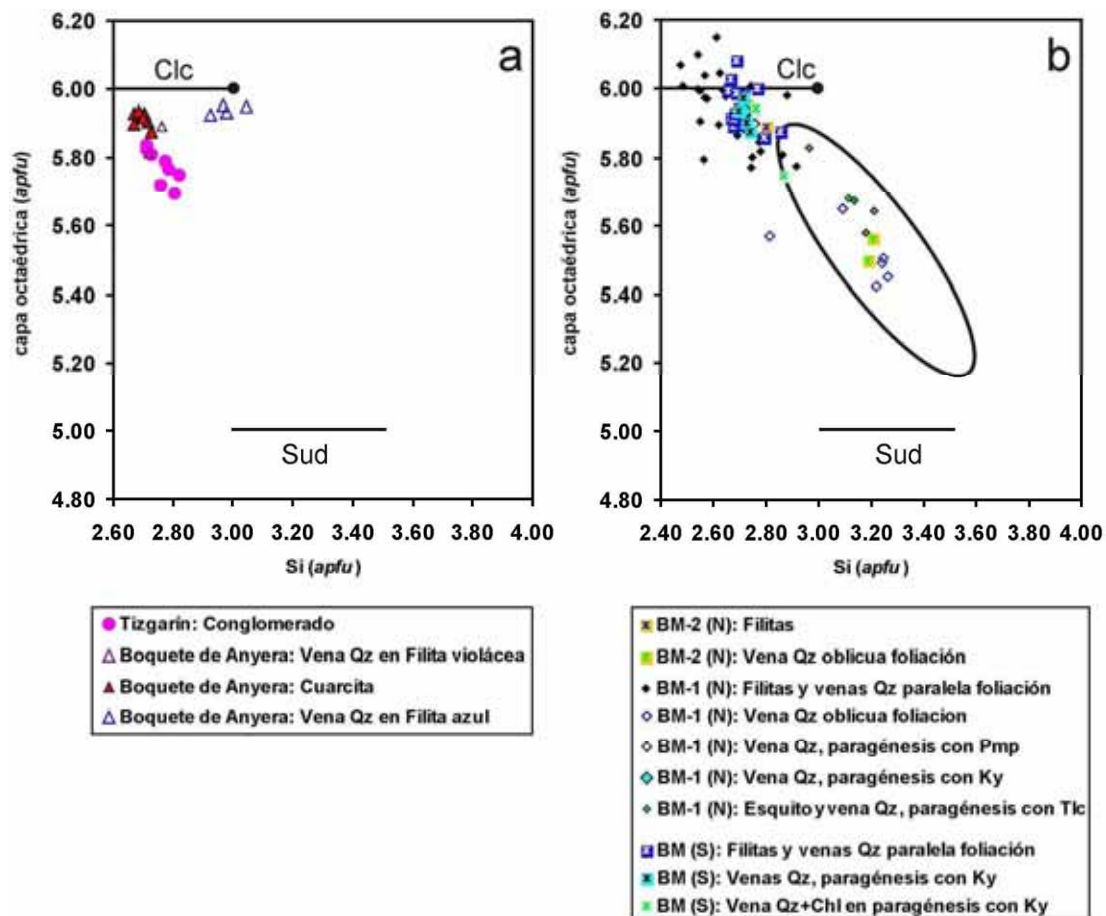


Figura 4.1.29. Diagramas composicionales de las cloritas de las Unidades de Federico. El círculo negro relleno corresponde a la composición ideal del clinocloro. Las líneas indican la variabilidad en el contenido en Si del clinocloro y de la sudoita. El círculo corresponde al área donde se representa la composición química de las “cloritas” descritas en la sección 4.4.

Tabla 4.1.16. Selección de fórmulas estructurales de las cloritas de las Unidades de Federico normalizadas a $O_{10}(OH)_8$. Números en **negrita**: cloritas junto a micas blancas oblicuas de las filitas azules de la Unidad de Beni Mezala-1 (norte); números en *cursiva*: cloritas que reemplazan a cianita; *cloritas que se sitúan en los límites de las venas de cuarzo con cianita y la filita, junto a moscovitas Ms3. vf. vena de cuarzo sinfoliar. v: vena de cuarzo oblicua a la foliación.

	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Ti	Fe	Mn	Mg	Σ Oct.	Ca	Na	K	# Mg
Tizgarín												
MG-36 (Conglomerado)												
1	2.71	1.29	1.63	0.00	1.47	0.00	2.73	5.83	0.00	0.00	0.00	0.65
2	2.76	1.24	1.80	0.00	1.35	0.00	2.57	5.72	0.00	0.00	0.00	0.65
3	2.82	1.18	1.68	0.00	1.20	0.00	2.87	5.75	0.00	0.00	0.00	0.71
Boquete de Anyera												
MG-23 (Vena de cuarzo)												
4vf	2.68	1.32	1.54	0.00	0.94	0.04	3.38	5.90	0.00	0.04	0.00	0.78
5vf	2.72	1.28	1.65	0.00	0.90	0.03	3.23	5.81	0.01	0.02	0.00	0.78
6vf	2.76	1.24	1.48	0.00	0.87	0.04	3.50	5.89	0.01	0.01	0.00	0.80
MG-11' (Cuarcita)												
7	2.67	1.33	1.47	0.00	0.90	0.00	3.55	5.93	0.00	0.00	0.00	0.80
8	2.70	1.30	1.47	0.00	0.88	0.00	3.57	5.92	0.00	0.00	0.00	0.80
9	2.73	1.27	1.52	0.00	0.91	0.03	3.41	5.88	0.00	0.00	0.00	0.79
MG-11" (Vena de cuarzo)												
10	2.92	1.08	1.27	0.00	0.84	0.01	3.82	5.93	0.00	0.00	0.01	0.82
11	2.97	1.03	1.16	0.01	0.99	0.01	3.78	5.95	0.00	0.00	0.01	0.79
12vf	2.98	1.02	1.18	0.00	0.75	0.02	3.98	5.93	0.00	0.00	0.00	0.84
13vf	3.05	0.95	1.10	0.00	1.07	0.01	3.75	5.95	0.00	0.03	0.00	0.78
Beni Mezala-2 (N)												
MG-62 (Filita azul humo)												
14	2.71	1.29	1.32	0.00	1.12	0.01	3.49	5.95	0.00	0.02	0.01	0.76
15	2.73	1.27	1.33	0.00	1.17	0.00	3.45	5.96	0.00	0.02	0.00	0.75
16	2.80	1.20	1.44	0.00	1.05	0.00	3.40	5.89	0.00	0.00	0.02	0.76
17v	3.19	0.81	1.71	0.00	1.51	0.01	2.26	5.50	0.02	0.01	0.01	0.60
18v	3.21	0.79	1.66	0.01	1.61	0.01	2.27	5.56	0.03	0.00	0.01	0.58
Beni Mezala-1 (N)												
MG-18 (Esquisto claro)												
19	3.11	0.89	1.52	0.00	0.61	0.00	3.55	5.68	0.00	0.00	0.00	0.85
20	3.21	0.79	1.50	0.00	0.79	0.00	3.35	5.64	0.00	0.00	0.00	0.81
MG-18v (Vena de cuarzo)												
21	2.96	1.04	1.28	0.00	1.38	0.01	3.15	5.83	0.01	0.03	0.01	0.70
MG-15 (Filita azul)												
22vf	2.61	1.39	1.34	0.00	1.97	0.00	2.82	6.15	0.00	0.00	0.00	0.59
23vf	2.65	1.35	1.34	0.00	2.00	0.01	2.62	5.98	0.00	0.02	0.00	0.57
24vf	2.71	1.29	1.32	0.00	2.03	0.03	2.53	5.94	0.02	0.00	0.01	0.56
MG-14 (Filita azul)												
25	2.72	1.28	1.47	0.00	0.97	0.02	3.42	5.88	0.00	0.05	0.00	0.78
26	2.45	1.55	1.55	0.00	1.01	0.00	3.49	6.07	0.01	0.00	0.04	0.78
27	2.64	1.36	1.37	0.00	1.02	0.03	3.57	5.99	0.00	0.00	0.00	0.78
28	2.86	1.14	1.74	0.01	1.00	0.00	3.06	5.81	0.00	0.00	0.00	0.75
RMG-13Fv (Vena de cuarzo)												
29	2.76	1.24	1.37	0.00	1.66	0.06	2.80	5.90	0.01	0.03	0.00	0.63
Beni Mezala-1 (N)												
RMG-13Av (Vena de cuarzo)												
30	2.73	1.27	1.40	0.00	1.17	0.05	3.32	5.94	0.01	0.00	0.01	0.74
MG-63 (Esquisto gris)												
31v	2.81	1.19	0.98	0.00	2.63	0.00	1.95	5.57	0.00	0.00	0.02	0.43
32v	3.17	0.83	1.63	0.00	1.45	0.01	2.41	5.49	0.00	0.04	0.00	0.62
33v	3.26	0.74	1.67	0.01	1.54	0.00	2.24	5.45	0.00	0.04	0.01	0.59

Continuación Tabla 4.1.16.

	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Ti	Fe	Mn	Mg	Σ Oct.	Ca	Na	K	# Mg
Beni Mezala-1 (N)												
MG-63' (Vena de cuarzo)												
34vf	2.74	1.26	1.20	0.01	1.53	0.00	3.27	6.01	0.00	0.03	0.00	0.68
35vf	2.89	1.11	1.38	0.01	1.34	0.00	3.11	5.85	0.01	0.02	0.01	0.70
36vf	2.91	1.09	1.48	0.01	1.44	0.02	2.82	5.78	0.01	0.03	0.00	0.66
MG-65 (Esquisto azul humo)												
37vf	2.88	1.12	1.32	0.00	1.40	0.03	3.23	5.98	0.01	0.00	0.00	0.70
Beni Mezala sur												
MP-108 (Filita azul humo)												
38	2.69	1.31	1.45	0.01	0.96	0.03	3.45	5.90	0.00	0.04	0.00	0.78
MP-109A (Filita azul humo)												
39	2.68	1.32	1.40	0.01	1.06	0.02	3.43	5.93	0.00	0.00	0.00	0.76
40	2.69	1.31	1.37	0.00	0.89	0.00	3.73	5.99	0.00	0.02	0.01	0.81
41	2.71	1.29	1.43	0.00	1.05	0.01	3.47	5.97	0.00	0.03	0.02	0.77
MP-109B (Esquisto azul humo)												
42	2.66	1.34	1.35	0.00	2.67	0.01	1.95	6.00	0.00	0.00	0.02	0.42
43	2.68	1.32	1.44	0.01	2.11	0.01	2.34	5.91	0.01	0.02	0.00	0.53
44	2.71	1.29	1.44	0.01	2.12	0.01	2.32	5.90	0.00	0.01	0.00	0.52
45	2.86	1.14	1.26	0.01	2.90	0.00	1.69	5.88	0.02	0.00	0.00	0.37
46vf	2.69	1.31	1.25	0.00	3.47	0.02	1.31	6.08	0.00	0.03	0.01	0.27
47vf	2.77	1.23	1.34	0.00	3.39	0.01	1.25	6.00	0.00	0.00	0.00	0.27
48vf	2.79	1.21	1.39	0.00	3.33	0.00	1.12	5.86	0.01	0.00	0.01	0.25
MP-109C PB (Vena de cuarzo)												
49vf	2.76	1.24	1.41	0.00	0.87	0.05	3.60	5.94	0.00	0.00	0.00	0.80
50vf	2.87	1.13	1.69	0.00	1.41	0.04	2.59	5.75	0.02	0.00	0.01	0.65
51	2.72	1.28	1.55	0.01	1.06	0.05	3.13	5.81	0.01	0.03	0.01	0.75
52	2.73	1.27	1.43	0.00	0.78	0.04	3.63	5.90	0.00	0.03	0.00	0.82
53	2.74	1.26	1.46	0.00	0.52	0.04	3.84	5.88	0.01	0.03	0.01	0.88
54*	2.69	1.31	1.39	0.00	0.66	0.04	3.84	5.94	0.01	0.02	0.00	0.85
55*	2.71	1.29	1.32	0.00	0.57	0.05	4.03	5.97	0.00	0.01	0.00	0.88

La razón $Fe/(Fe+Mg)$ no describe una tendencia clara a lo largo del muestreo (Fig. 4.1.30), aunque es mayor en los análisis de las cloritas de la Unidad de Tizgarín que en las cloritas de la Unidad de Boquete de Anyera (Fig. 4.1.30.a). Los valores de la razón $Fe/(Fe+Mg)$ son característicos de chamositas únicamente en las venas paralelas a la foliación de las filitas azules con $Ms+Chl$ de la Unidad de Beni Mezala en el sector sur del muestreo (círculo Fig. 4.1.30.b). Aún cuando la razón $Fe/(Fe+Mg)$ no describe una tendencia clara a lo largo de la secuencia, sí existe un incremento del contenido en Mg (de 2.57 a 3.82 *apfu*) en las rocas clásticas a lo largo de esta (Tabla 4.1.16) descrito en otras secuencias como, por ejemplo, en el trabajo de Bevins *et al.* (1991).

La principal sustitución química que caracteriza a las cloritas de las Unidades de Federico es la sustitución Tschermak $Si_{(IV)}+(Fe^{2+}+Mg^{2+})_{(VI)} = Al_{(IV)}+Al_{(VI)}$ (TK; Fig. 4.1.31), a excepción de las cloritas que aparecen en los esquistos claros con talco y sus venas y las cloritas que aparecen en venas de cuarzo oblicuas a la foliación principal de las filitas y esquistos de las unidades de Beni Mezala (Fig. 4.1.31.b).

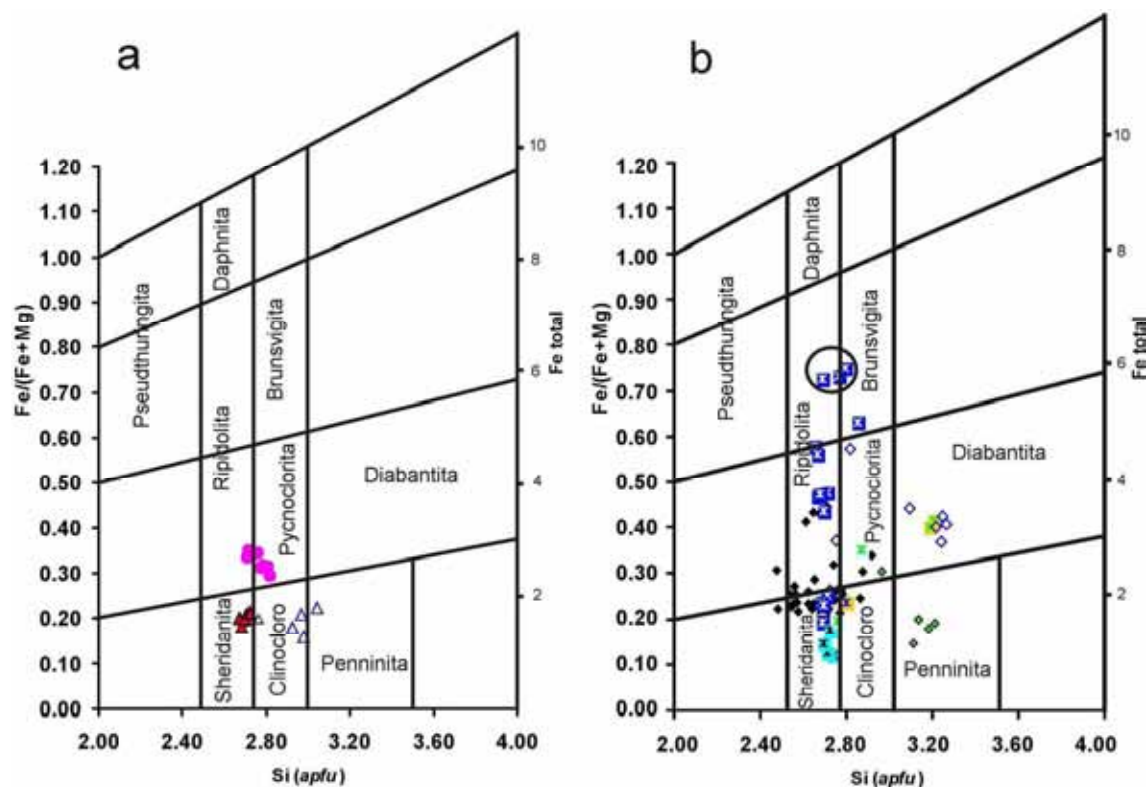


Figura 4.1.30. Diagramas composicionales de las cloritas de las Unidades de Federico, razón $Fe/(Fe+Mg)$ vs. Si. **a:** Cloritas de las unidades de Tizgarín y Boquete de Anyera. **b:** Cloritas de las unidades de Beni Mezala. El círculo de la gráfica **b** corresponde a las cloritas de la vena de Qz paralela a la foliación de la filita azul (Ms+Chl) que aflora en el sector sur de la zona de muestreo (Bou Ahmed). Los símbolos son equivalentes a los empleados en la Figura 4.1.29.

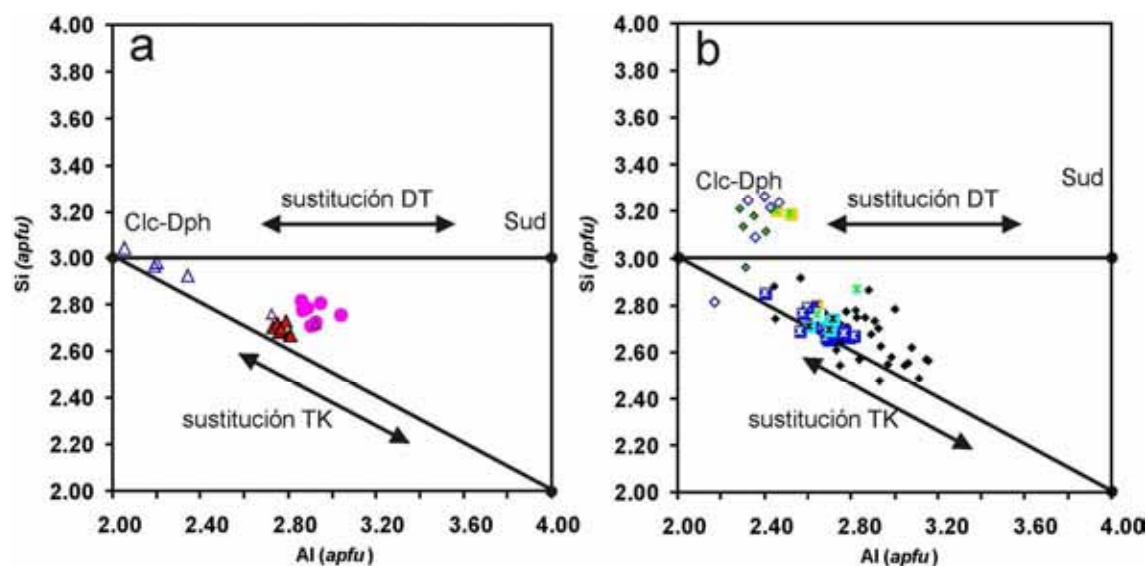


Figura 4.1.31. Diagrama de Si vs. Al_{total} donde se aprecia la sustitución que caracteriza a las cloritas. **a:** Cloritas de las unidades de Tizgarín y Boquete de Anyera. **b:** Cloritas de las unidades de Beni Mezala. Los símbolos son los empleados en la Figura 4.1.29. Clc: Clinocloro; Dph: Daphnita (chamosita); Sud: Sudoita. TK: sustitución Tschermak; DT: sustitución di, trioctaédrica.

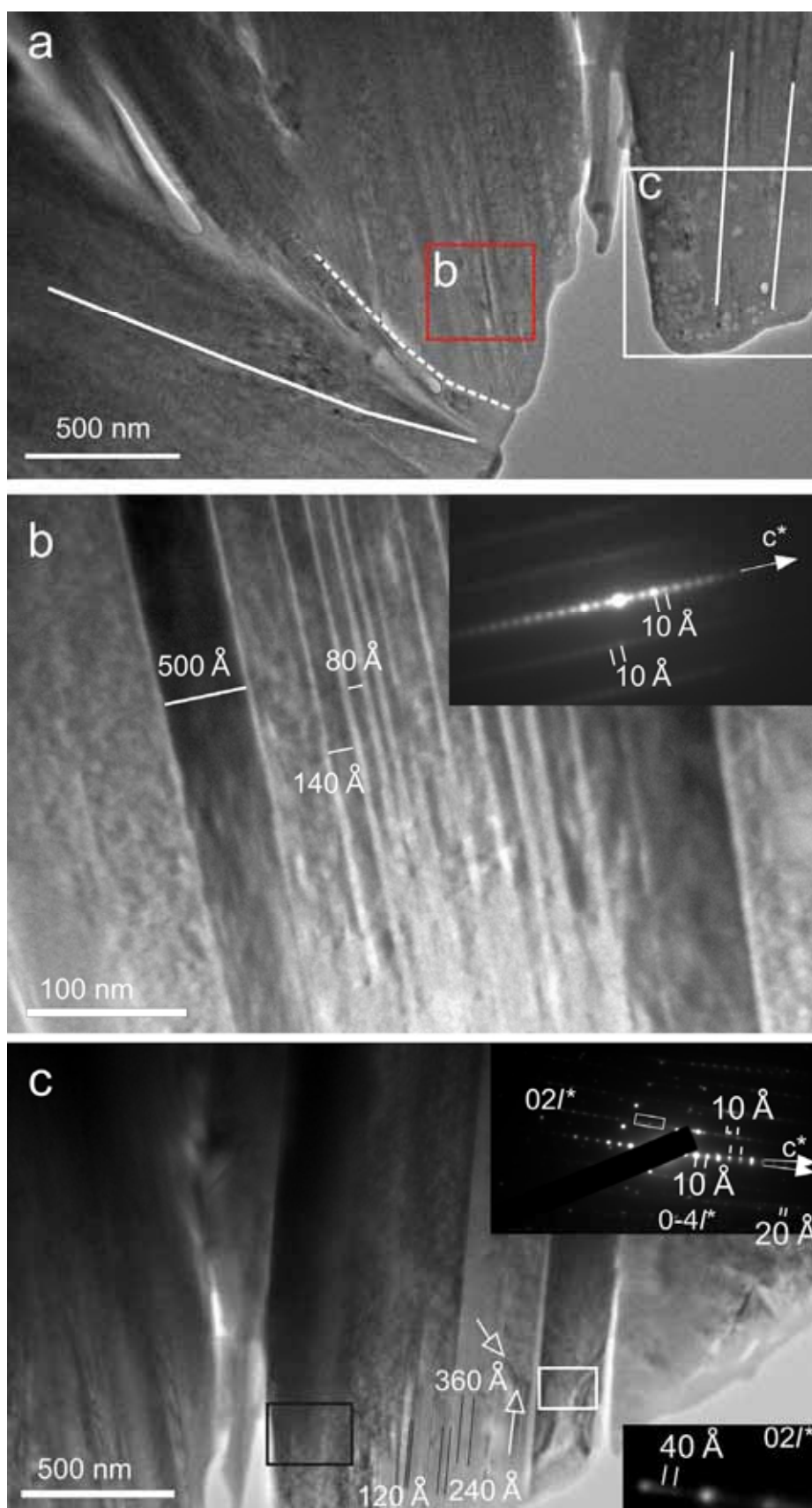
4.1.8. Datos de HR-TEM

El tamaño de grano tan fino de gran parte de las rocas estudiadas, incluso en las muestras de grado metamórfico más alto (muestras de la Unidad de Boquete de Anyera y en las unidades de Beni Mezala), ha conllevado hacer una selección de estas para llevar a cabo una caracterización a escala nanométrica de aspectos texturales y químicos mediante HR-TEM.

Para el estudio de las muestras del Complejo Gomáride se ha seleccionado una lutita de la Unidad de Koudiat Tizian (unidad intermedia del Complejo Gomáride, MG-44), con el propósito de caracterizar las illitas neoformadas que por su tamaño no pudieron caracterizarse mediante el SEM y una arenisca de la Unidad de Aakaili (Complejo Gomáride inferior, MG-56), con la finalidad de caracterizar y establecer las relaciones texturales entre los distintos minerales de la arcilla neoformados, con el fin de determinar su génesis y, sobre todo, el de las illitas Na-K. La lutita está constituida fundamentalmente por cuarzo, feldespato, hematites e illita. Las imágenes reticulares de baja magnificación de la muestra MG-44 muestran paquetes de filosilicatos paralelos o subparalelos con límites coherentes (parte derecha Fig. 4.1.32.a) y límites de bajo ángulo y de mayor ángulo (parte izquierda de la Fig. 4.1.32.a). El espaciado entre los nudos de las SAED nos indica que son micas. Los paquetes tienen un grosor muy variable (desde 40 a 500 ó 700 Å; Fig. 4.1.32.b-c) con orientaciones subparalelas (Fig. 4.1.32.a) y periodicidades a 10 y 20 Å (Fig. 4.1.32.b-c). La Figura 4.1.32.c muestra reemplazamientos subparalelos de un politipo a otro entre las láminas (flechas negras Fig. 4.1.32.c) y oblicuos a las mismas (flechas blancas Fig. 4.1.32.c). En las imágenes reticulares se observan cambios de contraste entre capas distintas dentro de un mismo paquete (Fig. 4.1.32.b) y entre paquetes adyacentes (Fig. 4.1.32.c). Los paquetes que presentan diferente contraste entre capas (Fig. 4.1.32.b) y los paquetes con contraste claro muestran espectros con picos de Si mayor a las de contraste oscuro y picos de K menor, evidenciando el carácter esmectítico de las capas o paquetes de contraste claro. Los paquetes y las zonas dentro de los paquetes con capas a 10 Å producen difracciones electrónicas con patrones típicos de un politipo 1M (Figs. 4.1.32.b y 4.1.33.a). Las paquetes con capas a 20 Å parecen generar difracción de electrones o transformadas de Fourier (FT) a 20 Å (Fig. 4.1.33.b), típicos de un politipo $2M_1$ (FT, Fig. 4.1.33.b).

En la unidad del Gomáride inferior (Unidad de Aakaili) se ha estudiado una arenisca (MG-56) donde los minerales neoformados illita, illita Na-K, dickita y sudoita aparecen rellenando los huecos. Todos estos filosilicatos están intercrecidos unos con otros. Las imágenes de alta magnificación muestran paquetes paralelos de dickita e illita coexistiendo juntos (Fig. 4.1.34.a-b). Además, hay áreas donde los paquetes de dickita e illita forman verdaderos interestratificados illita/dickita (zona inferior central en la Fig. 4.1.34.b). Los paquetes de dickita muestran periodicidades regulares de 14 Å (Fig. 4.1.34.a-b), mientras que las imágenes de alta magnificación exhiben illitas con espaciados de 10 Å (Fig. 4.1.34 a-d). La

imagen de la transformada de Fourier (FT; en la Fig. 4.1.34.d) de las illitas potásicas indica que se trata de un politipo $2M_1$; mientras que la FT de paquetes de illita con importantes contenidos en Na (Fig. 4.1.34.e) revela que se trata de un politipo $1M$ (Fig. 4.1.34.c).



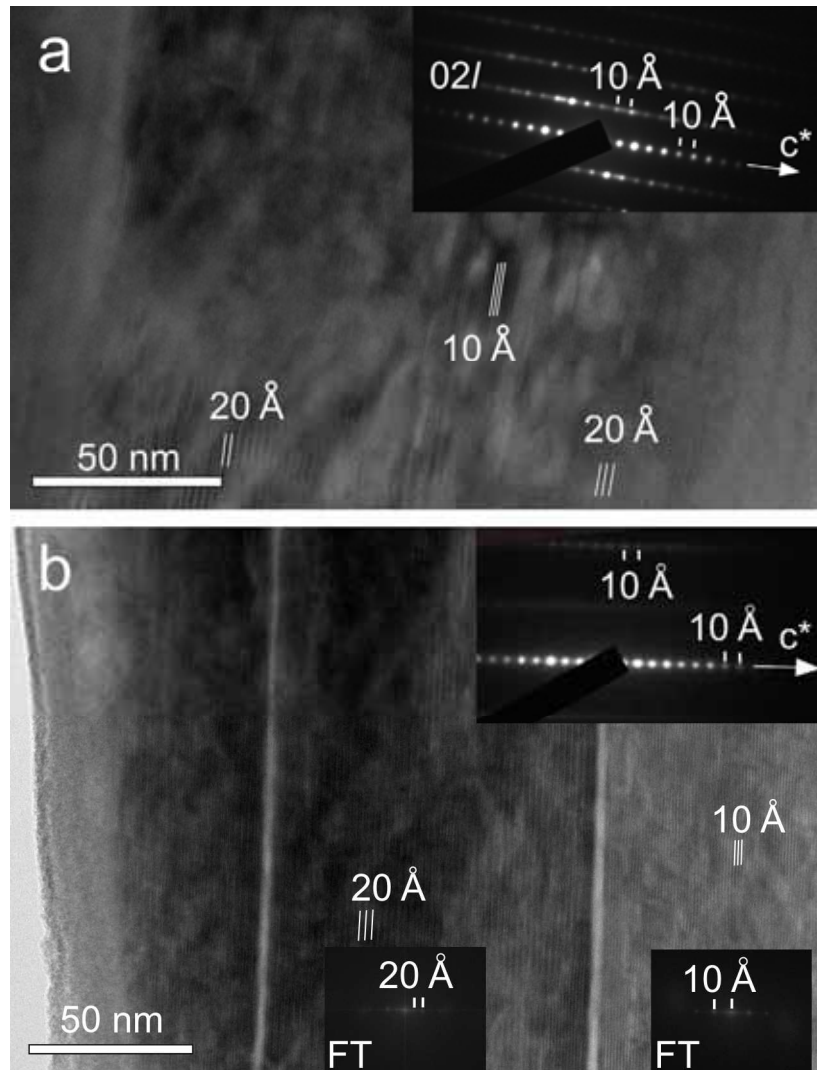


Figura 4.1.33. Imágenes reticulares de mayor magnificación de la lutita, tomadas en distintas zonas de la Fig. 4.1.32.c. **a:** Imagen tomada en el recuadro blanco, donde se observa reemplazamiento paralelo y oblicuo de láminas de mica 1M por otra de 2M₁. SAED solo muestra politipo 1M. **b:** Imagen del recuadro negro. Paquetes de contraste más oscuro con espaciados de 20 Å. Paquetes de contraste algo más claro con espaciados de 10 Å. SAED con politipo 1M, la FT del paquete de contraste oscuro muestra politipo 2M₁.

← **Figura 4.1.32.** Imágenes HR-TEM de la lutita de la Unidad de Koudiat Tizian. **a:** Imagen de baja magnificación. Las líneas blancas indican los límites entre distintos conjuntos de paquetes. El recuadro rojo limita la zona donde se ha tomado la imagen **b**. El recuadro blanco indica la zona donde se ha hecho la imagen **c**. **b:** Imagen reticular de magnificación baja donde se observan paquetes de distintos tamaños. Las diferencias de contraste sugieren la presencia de capas de illita (contraste oscuro) y de esmectita (contraste claro). La SAED indica que se trata de una mica blanca con politipo 1M. **c:** Distintos paquetes de illita con límites coherentes. La SAED muestra politipos 1M y 2M₁. Flechas blancas: reemplazamiento oblicuo. Recuadro blanco en la SAED: zona del eje 02* de la SAED ampliada en la esquina inferior derecha y que muestra espaciado de 40 Å.

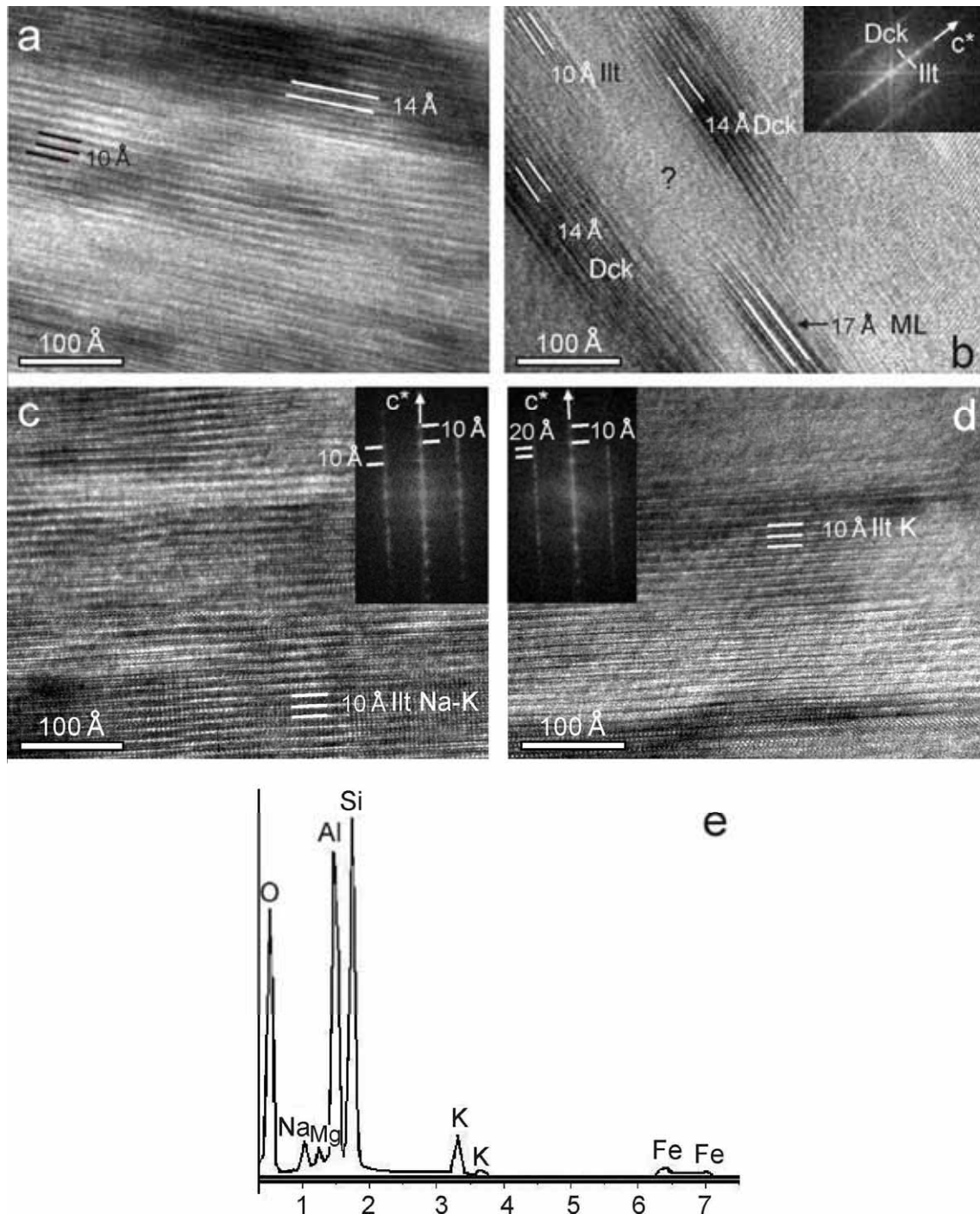


Figura 4.1.34. Imágenes reticulares de HR-TEM e imagen del espectro de un análisis realizado en la arenisca. **a:** Paquetes de dickita con periodicidades de 14 Å, paralelos a paquetes de illita con periodicidades de 10 Å. **b:** Área en la que coexisten paquetes de dickita e illita, así como interestratificados illita/dickita. Imagen de la FT dentro de ella. **c:** Paquetes de illita Na-K, la FT muestra que se trata de un politipo 1M. **d:** Paquetes de illita K con estructura 2M₁ mostrada en la FT. **e:** espectro de illita Na-K.

La muestra seleccionada en la Unidad de Boquete de Anyera es una filita violácea (MG-21). La filita violácea, según los datos de XRD, está constituida por cuarzo, feldespato, hematites, moscovita, mica blanca sodo-potásica, paragonita, no identificada por SEM, y clorita. A escala de TEM, los principales filosilicatos son las micas blancas potásicas e intermedias, con presencia menor de clorita y paragonita. Generalmente, los filosilicatos

forman intercrecimientos paralelos (Fig. 4.1.35.a) y subparalelos (Fig. 4.1.35.b). Localmente hay zonas donde las imágenes de baja magnificación y las difracciones electrónicas ilustran relaciones de alto ángulo entre las distintas fases filosilicatadas (Fig. 4.1.35.c). El espesor de los paquetes de estos filosilicatos es superior a 500 Å (Fig. 4.1.35.a), y en la mayoría de los casos >1000 Å (Fig. 4.1.35.c-d).

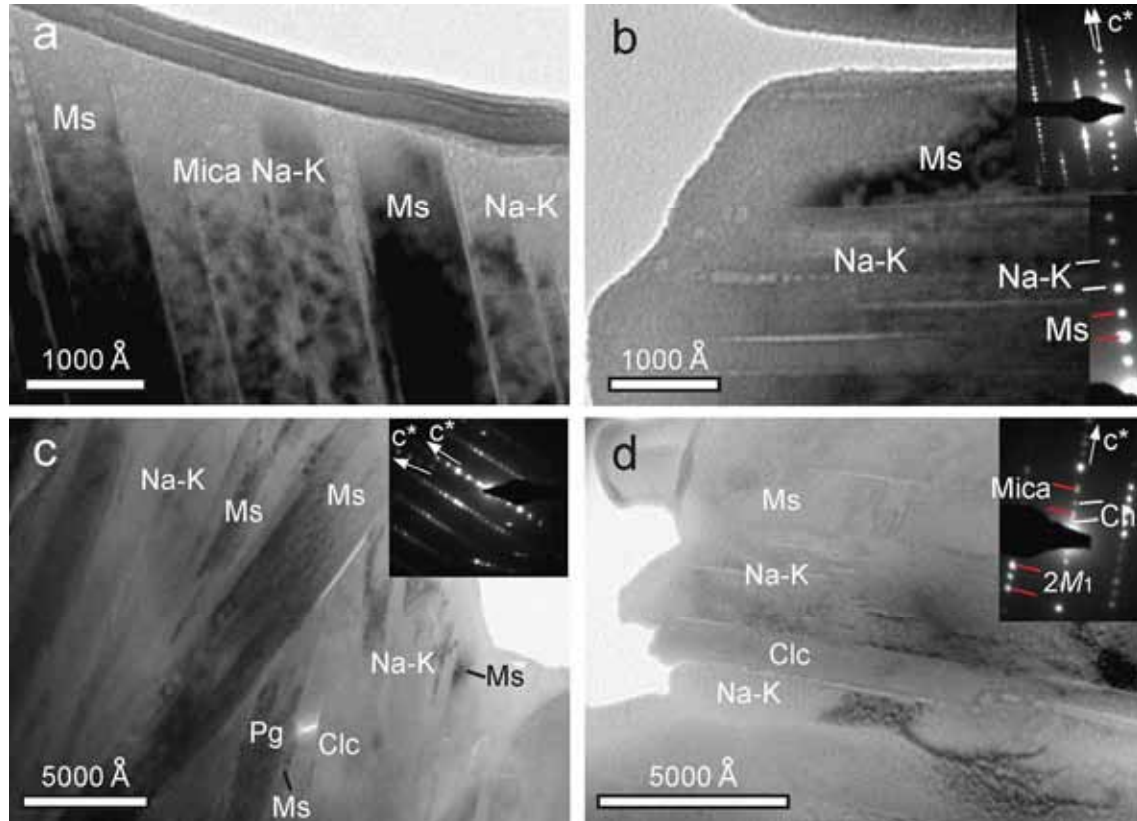


Figura 4.1.35. Imágenes de baja magnificación de TEM de la filita de la Unidad de Boquete de Anyera donde se observa el tamaño de los paquetes de los filosilicatos y las relaciones texturales entre estos. **a** y **b**: Relaciones subparalelas a paralelas entre micas blancas potásica (Ms) y micas blancas de composición intermedia (Na-K). La SAED ilustra las relaciones de muy bajo ángulo entre las fases micáceas. **c**: Relaciones de bajo y alto ángulo entre los filosilicatos. **d**: Relaciones paralelas entre distintos filosilicatos (moscovita, mica Na-K y clorita, en este caso clinocloro).

Las imágenes de franjas reticulares exhiben una periodicidad regular de 10 Å y el moteado típico de la moscovita (Fig. 4.1.36.a-b). Localmente se puede observar periodicidades de 20 Å (Fig. 4.1.36.a). No obstante, la SAED revela claramente que se trata de un politipo $2M_1$. El estudio de estas imágenes muestra que la moscovita presenta defectos cristalinos tales como capas curvas (cuadrado blanco y flecha negra en la Fig. 4.1.36.a). Los datos químicos confirman que estos cristales son de moscovita ricas en Na, con contenidos en Na de hasta 0.25 *apfu* (Tabla 4.1.17; análisis 3). En la Figura 4.1.36 se identifica cristales con contraste distinto y periodicidad menor a la moscovita, con poros lenticulares de mayor tamaño a los que estos presentan en las moscovitas y capas curvas (flecha blanca superior y recuadro blanco de la Fig. 4.1.36.b). Los datos químicos (Tabla 4.1.17; análisis 1k, 2k, 4 a 8k y 11) indican que se tratan de micas intermedias sodo-potásicas (mica Na-K). Estas micas

presentan un contenido en Na entre 0.34 y 0.73 *apfu*, composiciones dentro de los límites del *solvus* moscovita-paragonita. Al igual que los datos de EDX, se distinguen dos grupos de micas Na-K, con composiciones media de $\text{Ms}_{0.63}\text{Pg}_{0.37}$ y $\text{Ms}_{0.34}\text{Pg}_{0.66}$. Las SAED de la Figura 4.1.36.c indica que se trata de politipos de 2 capas. El estudio de TEM ha permitido identificar la paragonita. Esta aparece como apilamientos de paquetes paralelos, de orden aproximado a 1000 Å (Fig. 4.1.35.c). Las imágenes de alta magnificación muestran unas periodicidades regulares de 9.6 y 19.2 Å, aunque la fila $01l^*$ de la SAED revela que se trata de un politipo $2M_1$ (Fig. 4.1.36.d, y Fig. 4.1.37.a-b). Además, muestran defectos estructurales; principalmente fisuras lenticulares y capas curvas (rectángulo blanco y flechas negras Fig. 4.1.37.a). Los análisis de paragonita obtenidos mediante AEM/TEM (Tabla 4.1.17; análisis 9 y 10) se caracterizan por una $X_{\text{ms}}^{\text{Pg}}$ inferior a 0.11, y una $X_{\text{pg}}^{\text{Pg}}$ superior a 0.89. En este caso, los datos de AEM/TEM nos permiten establecer la presencia de paragonitas, hecho que hasta el momento solo se había constatado mediante XRD.

Tabla 4.1.17. Fórmulas estructurales de las micas blancas normalizadas a $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Datos calculados a partir de análisis de TEM/AEM.

		Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Fe	Mg	Σ Oct.	Ca	Na	K	Σ Inter.	#Mg	#Ms	#Pg	#Mrg
Boquete de Anyera															
MG-21 (Filita violácea)															
1k	Na-K	2.92	1.08	1.89	0.11	0.09	2.09	0.00	0.34	0.58	0.92	0.45	0.63	0.37	0.00
2k	Na-K	2.95	1.05	1.83	0.14	0.07	2.04	0.00	0.34	0.69	1.03	0.33	0.67	0.33	0.00
3	Ms	2.95	1.05	1.76	0.21	0.11	2.08	0.00	0.25	0.70	0.95	0.33	0.74	0.26	0.00
4	Na-K	2.95	1.05	1.56	0.30	0.25	2.11	0.00	0.40	0.64	1.04	0.45	0.61	0.39	0.00
5k	Na-K	3.00	1.00	2.01	0.00	0.05	2.07	0.00	0.57	0.29	0.86	1.00	0.33	0.67	0.00
6k	Na-K	3.00	1.00	1.75	0.16	0.14	2.06	0.00	0.31	0.69	1.00	0.47	0.69	0.31	0.00
7k	Na-K	3.02	0.98	1.75	0.27	0.07	2.09	0.00	0.36	0.49	0.84	0.21	0.57	0.43	0.00
8k	Na-K	3.07	0.93	1.93	0.07	0.09	2.09	0.00	0.48	0.29	0.77	0.56	0.37	0.63	0.00
9	Pg	3.08	0.92	1.65	0.23	0.14	2.03	0.07	0.81	0.09	0.97	0.38	0.09	0.83	0.07
10	Pg	3.17	0.83	1.66	0.20	0.09	1.94	0.09	0.85	0.11	1.05	0.31	0.10	0.81	0.09
11	Na-K	3.24	0.76	1.69	0.14	0.12	1.95	0.00	0.73	0.33	1.06	0.47	0.31	0.69	0.00
Beni Mezala-1 (N)															
MG-14 (Filita oscura)															
12	Na-K	2.92	1.08	1.77	0.15	0.12	2.05	0.00	0.37	0.73	1.10	0.45	0.67	0.33	0.00
13	Na-K	3.02	0.98	1.76	0.14	0.12	2.02	0.00	0.46	0.60	1.06	0.47	0.57	0.43	0.00
14	Na-K	3.13	0.87	1.88	0.10	0.09	2.07	0.00	0.33	0.43	0.76	0.45	0.57	0.43	0.00
15	Na-K	3.16	0.84	1.75	0.14	0.14	2.03	0.00	0.36	0.56	0.93	0.50	0.61	0.39	0.00

El estudio de TEM de las cloritas de la filita violácea de la Unidad de Boquete de Anyera muestra una clorita con espaciado próximo a 1000 Å (Fig. 4.1.35. c-d; Fig. 4.1.38.a). Las imágenes de alta magnificación muestran una periodicidad regular de 14 Å o próxima a ésta (Fig. 4.1.38), y un límite neto entre la mica y la clorita, sin existencia de intercrecimientos clorita-mica (Fig. 4.1.38.a). Localmente, aparecen capas individuales a 7 Å (Fig. 4.1.38.b), aunque las SAED de las cloritas que aparecen en esta unidad exhiben una clorita muy ordenada (SAED Fig. 4.1.38.b). Los datos de AEM/TEM nos indican que son cloritas con una relación $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ superior a 0.84 y bajo contenido en Al octaédrico, característica de los clinocloros (Tabla 4.1.18; análisis 1k y 2k).

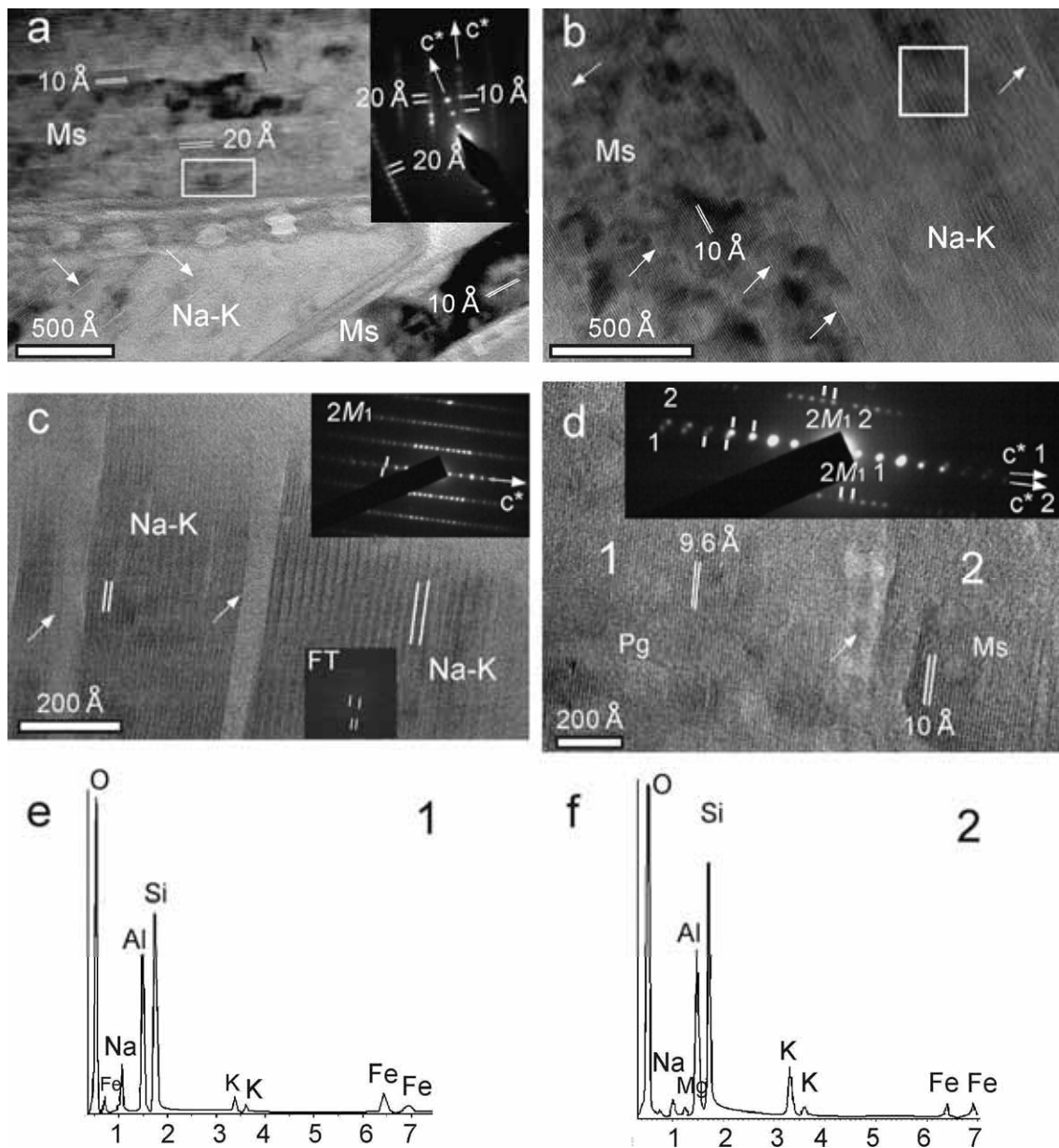


Figura 4.1.36. Imágenes de alta magnificación de TEM que muestran periodicidades y defectos de las micas blancas de la filita. **a:** Cristales de mica blanca potásica (moscovita) y sodo-potásica (mica Na-K) oblicuos a uno de mica blanca potásica, con periodicidad de 10 Å y textura moteada y defectos estructurales (fisuras lenticulares y capas curvas, recuadro blanco y flecha negra), que también muestran periodicidades de 20 Å. Mica Na-K con periodicidad menor a 10 Å con fisuras lenticulares (flechas blancas), paralela a mica blanca potásica con textura moteada y periodicidad de 10 Å. **b:** Moscovita, con textura moteada y mica Na-K con capas curvas (recuadro blanco) con la misma orientación, ambas con cuerpos lenticulares (flechas blancas). **c:** Micas Na-K con distinto contenido en Na. **d:** Cristales de moscovita y paragonita, con periodicidades de 10 y 9.6 Å, respectivamente. La SAED indica que son politipos $2M_1$. **e:** Espectro de la paragonita de la imagen **d**. **f:** Espectro de moscovita rica en Na (<20% de Na en la moscovita) de la imagen **d**.

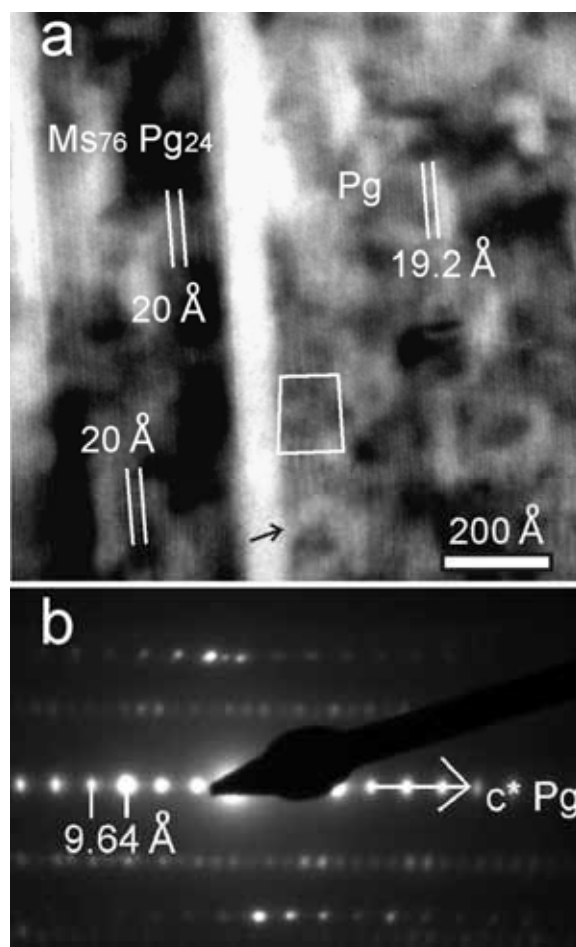


Figura 4.1.37. Imágenes de TEM de paragonita. **a:** Imagen de alta magnificación con espaciado de 19.28 Å, con defectos estructurales: capas curvas (flechas negras) y capas con mayor espaciado (recuadrado). También se puede observar el límite de los paquetes de paragonita y la moscovita. **b:** SAED correspondiente a la imagen de **a**.

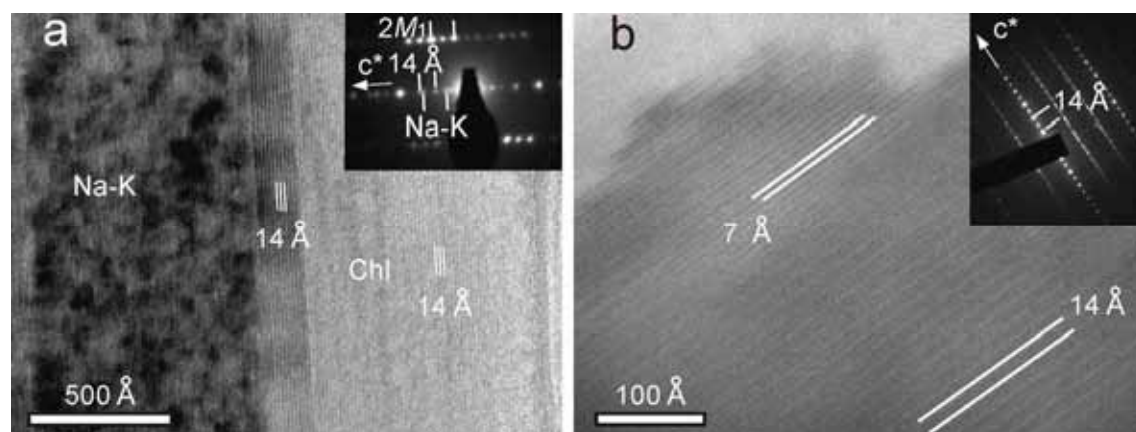


Figura 4.1.38. Imágenes de TEM. **a:** Paquetes de micas dioctaédricas y clorita con tamaño de aproximado a 1000 Å, transición neta entre ambos. La mica blanca presenta espaciados de 20 Å y textura moteada. La SAED permite identificar la clorita y la mica blanca, en este caso como politipo 2M1. **b:** Imagen de alta magnificación de clorita.

Tabla 4.1.18. Fórmulas estructurales de las cloritas normalizadas a $O_{10}(OH)_8$. Datos calculados a partir de análisis de TEM/AEM.

	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Fe	Mg	Σ oct.	Ca	Na	K	#Mg
Boquete de Anyera										
MG-21 (Filita violácea)										
1k	2.63	1.37	1.64	0.59	3.39	5.62	0.00	0.00	0.05	0.85
2k	2.64	1.36	1.54	0.67	3.43	5.63	0.00	0.00	0.05	0.84
Beni Mezala-1 (N)										
MG-14 (Filita oscura)										
3	2.71	1.29	1.56	0.90	3.06	5.52	0.00	0.00	0.00	0.77

En la Unidad de Beni Mezala-2 se ha estudiado la evolución textural de la moscovita y clorita en una filita azul (muestra MG-62) de Beni Mezala-2, para comparar este estudio con el elaborado previamente en esta sección y poder establecer la posible evolución textural y química de las micas y cloritas. Con este mismo fin, en la Unidad de Beni Mezala-1 (la más profunda) se ha estudiado una filita azul donde además de moscovita y clorita aparecen micas blancas sódicas y con composiciones intermedias (muestra MG-14). Además, en el estudio llevado a cabo sobre la muestra MG-62 se ha buscado la presencia del politipo 3T de las micas blancas potásicas, sin que se haya llegado a identificar. Finalmente, se ha llevado a cabo un estudio por HR-TEM en el esquistos claro de la Unidad de Beni Mezala-1 con el objetivo de identificar talco y el posible intercrecimiento del talco en otras fases minerales, como por ejemplo la mica blanca potásica, hecho que explicaría la composición anómala de esta.

Los datos de XRD, microscopía óptica y de SEM de la filita azul de la Unidad de Beni Mezala-2 muestran una roca con una foliación muy bien desarrollada, donde el filosilicato predominante es la moscovita, y en menor medida, describiendo la foliación aparece la clorita trioctaédrica. Junto a estos filosilicatos encontramos cuarzo, feldespato y hematites. Las imágenes de TEM muestran grandes cristales de mica y clorita, con tamaños superiores a varios miles de Å de espesor (> 5000 Å; Fig. 4.1.39.a-b). La relación textural entre los distintos cristales suele ser paralela a sub-paralela. Las SAED revelan espaciados de 10 Å según el eje c^* , es decir, se trata de moscovitas y con politipo $2M_1$ (Fig. 4.1.39.b). Localmente, hay cristales de moscovita que presentan periodicidades a 10 Å (Fig. 4.1.39.c), con una SAED típica de un politipo $2M_1$, así como relaciones texturales de muy bajo ángulo (Fig. 4.1.39.c) con límites incoherentes entre los paquetes, marcados por una serie de dislocaciones espaciadas regularmente (flechas blancas Fig. 4.1.39.c). Las imágenes de franjas reticulares de alta magnificación muestran cristales de moscovita muy homogéneos, sin apenas defectos y con textura moteada (Fig. 4.1.39.d). Los datos de AEM/TEM indican que se trata de micas blancas potásicas con bajo contenido en Na.

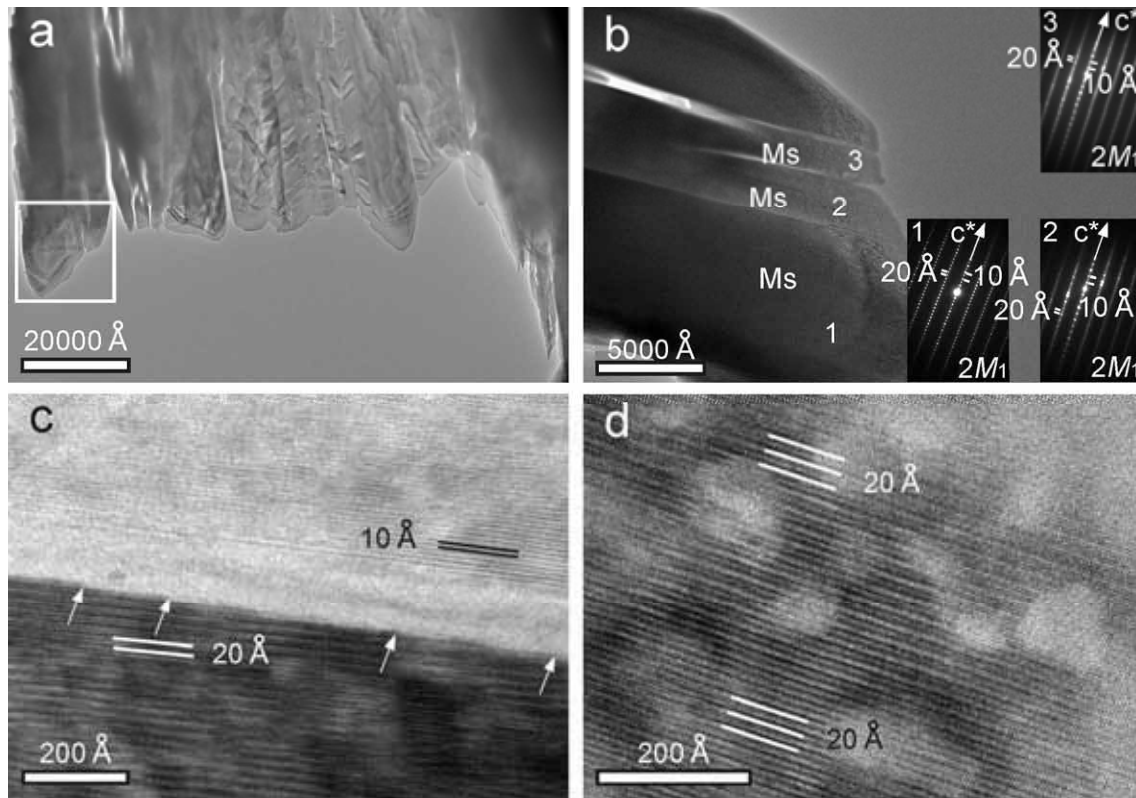


Figura 4.1.39. Imágenes de TEM de la filita azul de la Unidad de Beni Mezala-2. **a** y **b**: Imagen reticular de baja magnificación. En **b** las SAED indican que los paquetes de moscovita son de politipo $2M_1$. **c**: Imagen de alta magnificación del contacto entre dos cristales de moscovita. Las flechas blancas indican terminaciones de capas. **d**: Imagen de alta magnificación de moscovita con periodicidad a 20 Å y textura moteada.

La filita oscura de la unidad más profunda de las estudiadas (MG-14, Beni Mezala-1), esta constituida por cuarzo, plagioclasa, moscovita, mica Na-K, mica Na-Ca, paragonita, clorita y, en menor medida, por pirofilita. Las micas blancas y la clorita aparecen definiendo la foliación principal. En ocasiones estas micas aparecen formando dominios oblicuos a la foliación principal (Figs. 4.1.40.a y 4.1.41.a). El estudio de TEM se ha realizado en ambas zonas (Figs. 4.1.40.b-c y 4.1.41.b-e). En general, los cristales de los filosilicatos muestran grandes espesores, llegando a alcanzar varios miles de Å (Fig. 4.1.40). Los datos de AEM y las SAED permiten distinguir la presencia de distintas micas blancas, tal y como se observa en la SAED de la esquina superior derecha de la Figura 4.1.40.c. En esta SAED también se puede observa que las distintas fases micáceas comparten el eje c^* y orientación variable de a^* y b^* , y que la mica blanca potásica es un politipo de dos capas (Figs. 4.1.40.c y 4.1.41.a). Las imágenes de franjas reticulares exhiben cristales de mica blanca potásica sin defectos, con textura moteada y periodicidades de 20 Å (Fig. 4.1.41.b). Los datos químicos indican que se trata de una moscovita rica Na. Las micas Na-K forman paquetes de espesor similar. Han sido identificadas mediante AEM y las imágenes de SAED (línea roja en la SAED que aparece en la esquina superior derecha de la Fig. 4.1.40.c), éstas son consistentes con cristales grandes (Fig. 4.1.40) y sin defectos (Fig. 4.1.41.b). Los datos de AEM identifican un grupo de mica Na-K (Tabla 4.1.17; análisis 12 a 15) con valor medio de $Ms_{60}Pg_{40}$. Estas composiciones

se encuentran dentro de los límites del *solvus* moscovita-paragonita y, por tanto, son metaestables. Además, se ha identificado micas Na-Ca (Fig. 4.1.40.b).

Las imágenes de alta magnificación muestran grandes cristales de clorita muy cristalina y prácticamente uniforme (Fig. 4.1.41.a y c-e). La SAED indica que se trata de un politipo de clorita ordenado (Fig. 4.1.41.c). En ocasiones, exhiben alguna capa de 20 Å (Fig. 4.1.41.d). Se trata de un clinocloro, por su contenido en Si (2.71 *apfu*) y una relación de Mg/(Mg+Fe) de 0.77 (Tabla 4.1.18; análisis 3).

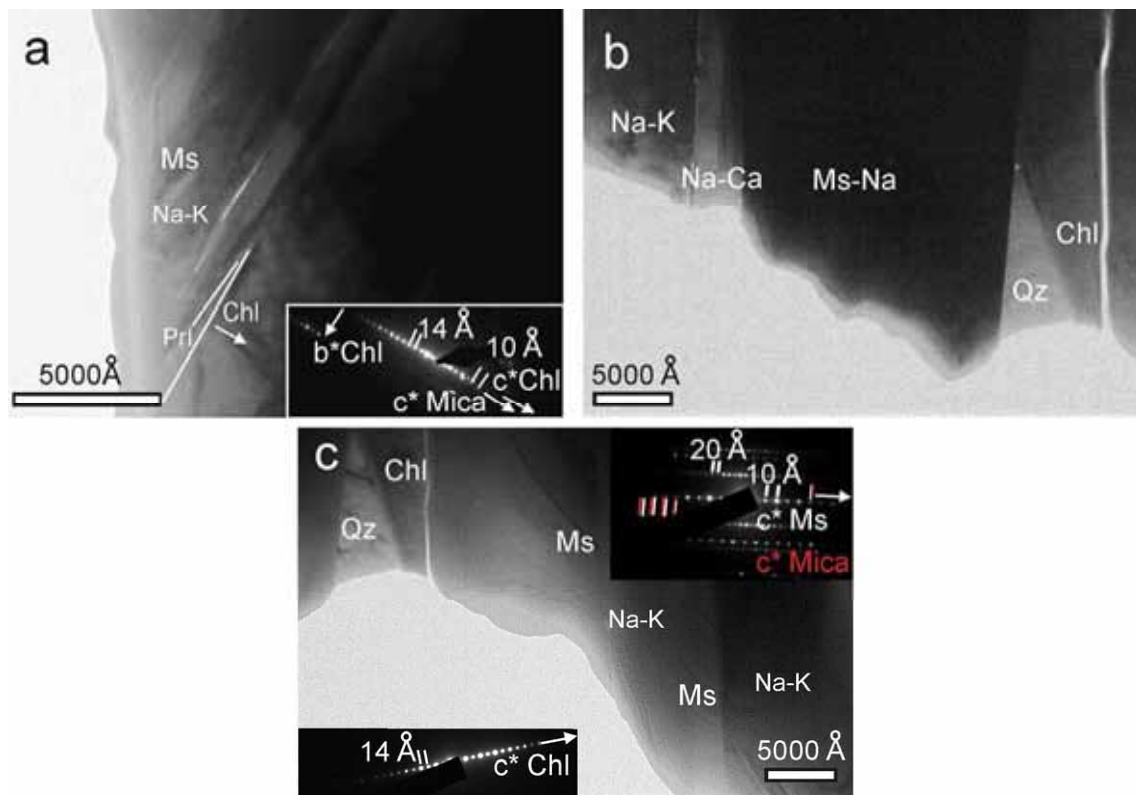


Figura 4.1.40. Imágenes de baja magnificación de TEM, donde se observa el tamaño de los paquetes de los filosilicatos y las relaciones texturales entre estos. **a:** Relaciones sub-paralelas a paralelas entre micas blancas potásicas (Ms), micas Na-K, y clorita. La SAED ilustra la presencia de mica y clorita. **b:** Relaciones sub-paralelas a paralelas entre las distintas fases micáceas y de bajo ángulo de estas con la clorita. **c:** Relaciones de bajo ángulo entre clorita y fases micáceas. La SAED de las micas diferencia entre la mica blanca potásica (Ms) y la de composición intermedia (Na-K). Además la SAED muestra que la moscovita es un politipo de dos capas orientado c^* - b^* , mientras que la mica Na-K se encuentra orientado c^* - a^* .

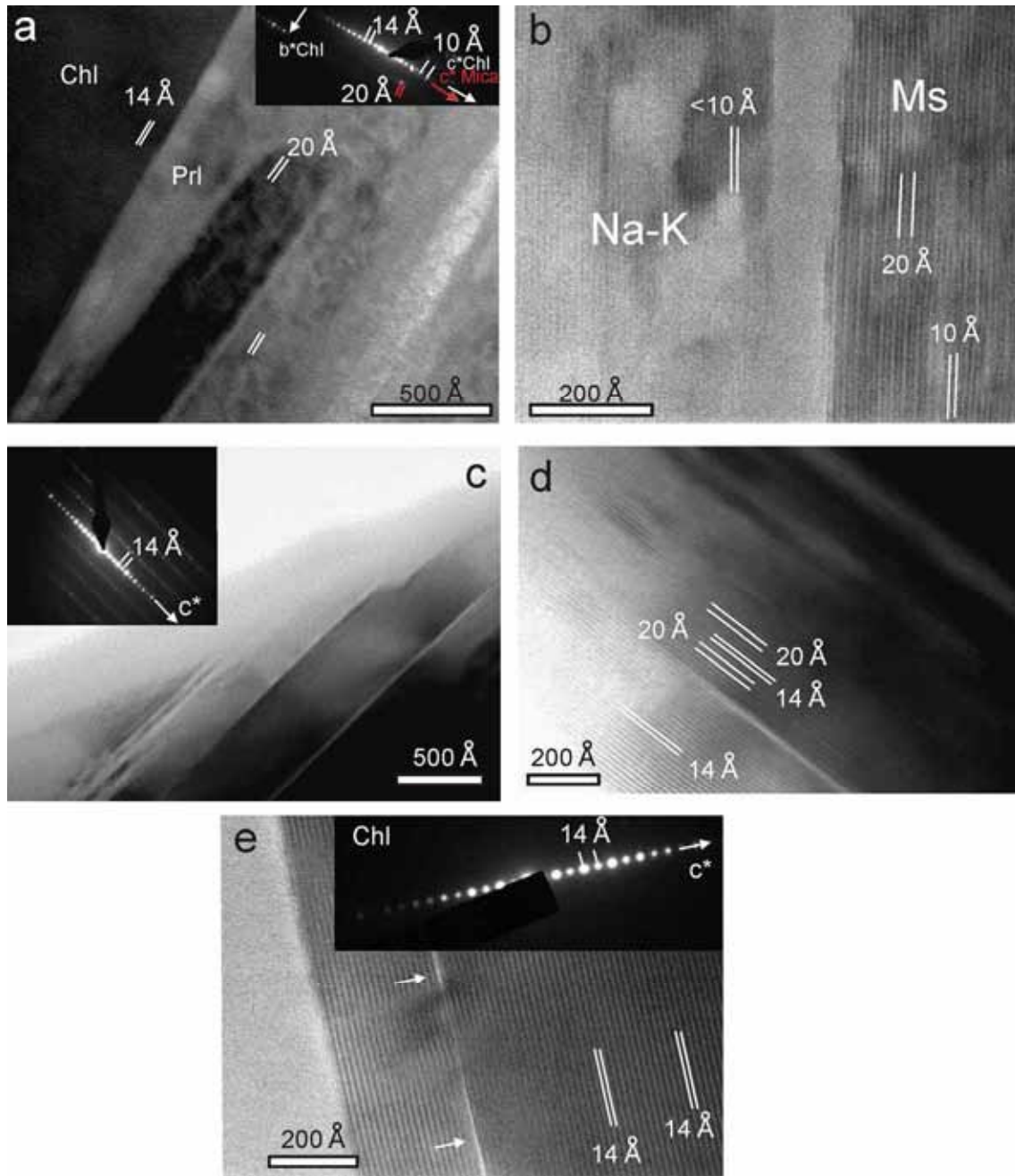


Figura 4.1.41. Imágenes de alta magnificación de los filosilicatos de la filita MG-14 (Beni Mezala-1, norte). **a:** Paquete de clorita con periodicidades de 14 Å y mica blanca potásica. **b:** Contacto entre un paquete de moscovita y mica Na-K. **c:** Paquete de de clorita con ligera variación de contrastes. La SAED indica politipo ordenado de clorita. **d y e:** Imágenes de mayor magnificación de la imagen **c**. Muestran periodicidades de 14 Å y fisuras estrechas y alargadas.

El estudio de HR-TEM en el esquistos claro se ha llevado a cabo en las áreas más ricas en Mg (banda parda y área más oscura de la Fig. 4.1.15.a-b; área azul y verde de la Fig. 4.1.15.e). Las áreas de concentración de interestratificados clorita/vermiculita (Chl/Vrm) son escasas. Las imágenes de magnificación baja permiten identificar Chl/Vrm ya que muestran lagunas lenticulares a causa de la contracción de la capa vermiculítica por acción del haz de electrones (Fig. 4.1.42.a, ML). Las imágenes de franjas reticulares de estas fases trioctaédricas muestran intercrecimientos de vermiculitas con Chl/Vrm (ML en la Fig. 4.1.42.b),

identificados también en la SAED. Los datos de AEM de estas fases con un contenido en Si > 3.50 *apfu*, una ocupación octaédrica próxima a 5.00 *apfu* y variable ocupación interlaminar (Tabla 4.1.19) junto al estudio de las imágenes de HR-TEM (Fig. 4.1.42.a-b) sugieren la no presencia de talco intercrecido en la Chl/Vrm.

Las imágenes de baja magnificación de los cristales de mica blanca potásica revelan la presencia de pequeños intercrecimientos de esta con vermiculita (Fig. 4.1.42.c) y Chl/Vrm y vermiculita (Fig. 4.1.42.d). Cuando los paquetes de mica blanca potásica están intercrecidos con vermiculita se observan periodicidades de 10 Å según el eje c^* y que la mica blanca potásica es un politipo de dos capas (SAED Fig. 4.1.42.c). Localmente, algunas SAED muestran reflexiones atribuibles al talco según el eje c^* (SAED Fig. 4.1.42.d). Además, las fórmulas calculadas a partir de los datos AEM (Tabla 4.1.19, análisis 11 a 19) para las micas blancas potásicas muestran, al igual que en el caso de los datos obtenidos a escala de SEM (Tabla 4.1.14), ocupaciones octaédricas muy por encima de 2 *apfu*. Aunque en este caso el contenido en Si es menor (<3.30 *apfu*) al estimado a escala de SEM (3.17-3.38 *apfu* de Si) y el contenido en Na es superior a escala de TEM (>0.10 *apfu*) que el estimado a partir de los datos de EDX (Fig. 4.1.26.b; Tabla 4.1.14).

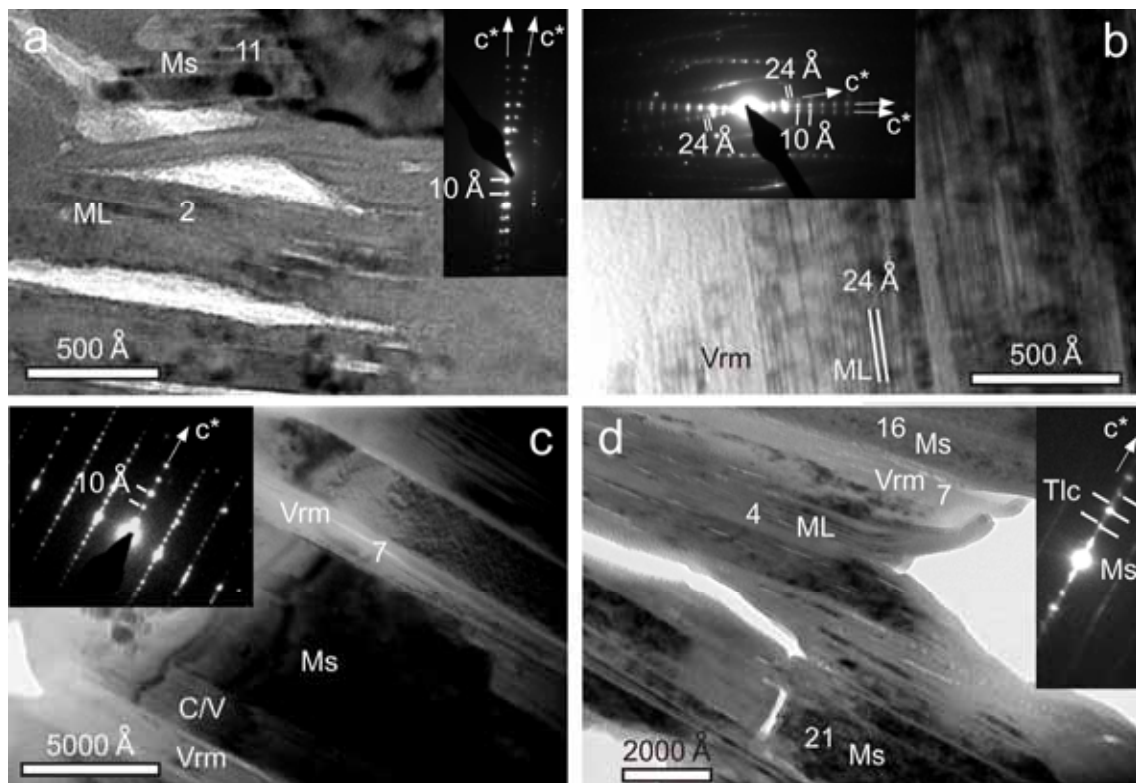


Figura 4.1.42. Imágenes de TEM de baja magnificación de las principales fases presentes en los esquistos claros que contienen talco. **a:** Mica blanca potásica, vermiculita e interestratificado C/V (ML), éste último con lagunas lenticulares. La SAED muestra una periodicidad de 10 Å, atribuible a la mica blanca potásica y la vermiculita. **b:** Imagen de franjas reticulares que muestra pequeños intercrecimientos de vermiculita e interestratificados C/V (ML). La SAED exhibe las reflexiones de ambas fases. **c:** Paquetes de mica blanca potásica de politipo $2M_1$ (SAED) y vermiculita (contraste claro). **d:** Paquetes de mica blanca potásica y ML; la SAED muestra espaciados de 10 Å y 9.3 Å según las reflexiones basales.

Tabla 4.1.19. Fórmulas estructurales de las fases trioctaédricas, vermiculitas y de las micas blancas. Datos calculados a partir de análisis de TEM/AEM. Las fórmulas estructurales de los interestratificados clorita-vermiculita normalizadas a $O_{10}(OH)_8$, el resto de fases han sido normalizadas a $O_{10}(OH)_2$.

MG-18	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Ti	Fe	Mg	Σ Oct.	Ca	Na	K	Σ Int.	#Mg	#Na
Fases trioctaédricas													
1 C/V	3.54	0.46	1.80	0.00	0.80	2.24	4.84	0.05	0.16	0.12	0.32	0.74	0.58
2 C/V	3.61	0.39	1.75	0.00	0.80	2.29	4.84	0.05	0.16	0.12	0.33	0.74	0.58
3 C/V	3.65	0.35	1.73	0.00	0.84	2.38	4.95	0.00	0.05	0.05	0.10	0.74	0.48
4 C/V	3.81	0.19	2.52	0.02	0.52	1.46	4.51	0.00	0.16	0.04	0.21	0.74	0.79
5 Bt	2.79	1.21	0.42	0.06	0.44	1.78	2.69	0.00	0.46	0.51	0.97	0.80	0.47
6 Vrm	3.23	0.77	1.85	0.04	0.12	0.21	2.23	0.00	0.00	0.30	0.30	0.63	0.00
7 Vrm	3.33	0.67	1.75	0.02	0.10	0.42	2.29	0.00	0.16	0.05	0.21	0.80	0.25
8 Vrm	3.38	0.62	1.89	0.00	0.12	0.24	2.25	0.00	0.05	0.09	0.14	0.67	0.38
9 Vrm	3.39	0.61	1.71	0.03	0.09	0.38	2.21	0.00	0.00	0.35	0.35	0.81	0.00
10 Vrm	3.50	0.50	1.66	0.00	0.21	0.42	2.28	0.00	0.07	0.05	0.13	0.67	0.59
11 Vrm	3.64	0.36	1.67	0.03	0.10	0.33	2.14	0.00	0.05	0.22	0.27	0.76	0.20
Mica blanca potásica													
12 Ms	3.01	0.99	1.69	0.02	0.11	0.28	2.10	0.00	0.13	0.85	0.98	0.73	0.13
13 Ms	3.12	0.88	1.55	0.02	0.12	0.48	2.17	0.00	0.05	0.80	0.85	0.79	0.06
14 Ms	3.14	0.86	1.71	0.02	0.11	0.33	2.16	0.00	0.11	0.60	0.70	0.76	0.15
15 Ms	3.17	0.83	1.67	0.00	0.09	0.39	2.15	0.00	0.21	0.57	0.78	0.81	0.27
16 Ms	3.17	0.83	1.56	0.00	0.12	0.44	2.12	0.00	0.18	0.76	0.94	0.78	0.19
17 Ms	3.19	0.81	1.72	0.05	0.11	0.25	2.12	0.00	0.14	0.52	0.67	0.70	0.22
18 Ms	3.22	0.78	1.67	0.04	0.12	0.25	2.07	0.00	0.13	0.67	0.80	0.67	0.16
19 Ms	3.22	0.78	1.53	0.00	0.09	0.57	2.18	0.00	0.11	0.71	0.81	0.86	0.13
20 Ms	3.22	0.78	1.57	0.04	0.11	0.30	2.01	0.00	0.15	0.90	1.04	0.74	0.14
21 Ms	3.30	0.70	1.61	0.00	0.09	0.49	2.19	0.00	0.45	0.20	0.65	0.85	0.31

4.1.9. Discusión

En la zona estudiada, las unidades del Complejo Gomáride están constituidas en parte por rocas clásticas que se caracterizan por presentar un cemento arcilloso que rellena pobremente los poros y que está constituido fundamentalmente por illita, dickita y, en menor medida, clorita. En cambio, las Unidades de Federico presentan rocas foliadas que han sufrido cierto grado metamórfico. El estudio de los filosilicatos presentes en los conglomerados, areniscas, filitas, cuarcitas y esquistos de esta secuencia ha permitido la caracterización de los procesos diagenéticos-metamórficos a los que han sido sometidos estos materiales. Para llevar a cabo la caracterización de la diagénesis-metamorfismo lo más frecuente es centrarse en rocas de tamaño de grano fino (metapelitas o pizarras/filitas), aunque no es la primera vez que se emplean granulometrías más gruesas. En el trabajo de Abad *et al.* (2002) se llevó a cabo una caracterización de este tipo con los filosilicatos de areniscas y se comparó con los resultados obtenidos a partir de las metapelitas intercaladas con las granulometrías más gruesas (Abad *et al.* 2001) concluyendo que el tamaño de grano no tiene porqué ser un factor limitante o crítico puesto que los datos obtenidos a partir de ambas litologías (Kl, parámetro *b*, politipos de micas, composición química de filosilicatos, entre otros) fueron similares y comparables.

a) Asociaciones y procesos minerales en la zona de estudio

Mediante el análisis detallado de los resultados obtenidos del estudio petrográfico, cristaloquímico y químico de las rocas clásticas del Gomáride y Unidades de Federico se ha establecido una secuencia de asociaciones minerales completa enmarcada en un contexto de metamorfismo de grado bajo que incluye rocas desde la diagénesis (Complejo Gomáride) a la epizona (Unidad de Boquete de Anyera y unidades de Beni Mezala), pasando por la anquizona (Unidad de Tizgarín) (Tabla 4.1.20).

La transformación de caolinita (dickita) a clorita trioctaédrica, en la Unidad de Koudiat Tizian (Gomáride medio, Tabla 4.1.1 muestra MG-46) bajo condiciones diagenéticas profundas ocurre a la temperatura aproximada de 150 °C (Hutcheon *et al.*, 1980; Curtis *et al.*, 1985) en presencia de dolomita u óxidos Fe. La aparición de la sudoita a partir de caolinita (dickita) puede ocurrir antes o al mismo tiempo que la aparición de clorita trioctaédrica. Este proceso está controlado por la disponibilidad en el sistema de Mg y Fe. La sudoita ha sido previamente identificada en condiciones de diagénesis a metamorfismo de grado muy bajo, no sólo en la secuencia permo-triásica de las Unidades Intermedias de la Cordillera Bética (Abad *et al.*, 2003, Ruiz Cruz y Sanz de Galdeano, 2005) si no también en otras secuencias (Fransolet y Bourguignon, 1978; Livi *et al.*, 2002). Concretamente, los datos químicos de la clorita di, trioctaédrica de la Unidad de Aakaili con una ocupación interlaminar importante (0.16-0.39 *apfu*) es coherente con los interestratificados illita-sudoita descritos por Ruiz Cruz y Sanz de Galdeano (2005).

Por último, la aparición de pirofilita en la Unidad de Tizgarín (Tabla 4.1.2; Fig. 4.1.9) indica el comienzo del metamorfismo propiamente dicho lo que es coherente con las condiciones de anquizona sugeridas por los KI de esta unidad. La transformación de los minerales del grupo de los minerales de la caolinita en pirofilita es un proceso ampliamente estudiado (Clauer y Lucas, 1970; Frey, 1987; Paradis *et al.*, 1983; Francescelli *et al.*, 1986) que, a presiones intermedias, tiene lugar a temperaturas entre 200 °C y 300 °C, las condiciones típicas de anquizona (Frey, 1987; Merriman y Peacor, 1999).

Tabla 4.1.20. Asociaciones de filosilicatos identificadas en el Complejo Gomáride y en las Unidades de Federico y características químicas y cristal químicas de las micas dioctaédricas (n: número de muestras).

Unidad / Asociaciones de filosilicatos	Mica blanca potásica		
	Mica	KI	Politipo
<i>Complejo Gomáride</i>			
U. Beni Hozmar: Illt + Klin ± Chl ± I/S	Illt K	1.50 -0.62 (0.96; n=3)	1M-2M ₁
U. Koudiat Tizian: Illt ± Klin ± Dck ± Chl ± Sud	Illt K	1.13-0.37 (0.67; n=12)	1M-2M ₁
U. Aakailli: Illt + Illt Na-K + Dck + Sud	Illt K, Illt Na-K	0.85-0.64 (0.74; n=2)	2M ₁
<i>Unidades de Federico</i>			
U. Tizgarín: Illt ± Illt Na-K ± Dck ± Prl ± Chl ± Sud	Illt K, (Illt Na-K)	0.43-0.29 (0.37; n=4)	2M ₁
U. Boquete de Anyera. A-1: Ph + Chl ± Pg ± Na-K ± Sud	Ph, Na-K, Pg	0.37-0.29 (0.33; n=2)	2M ₁
U. Boquete de Anyera. A-2: Ph + Chl	Ph	0.22-0.21 (0.21; n=6)	2M ₁ -3T
U. Beni Mezala-2: Ph ± Chl	Ph	0.23-0.22 (0.23; n=2)	2M ₁ -3T
U. Beni Mezala-1 (N). A-1N: Ph + Pg + Chl ± Na-K ± Na-Ca ± Prl	Ph, Na-K, Na-Ca, Pg	0.31-0.22 (0.27; n=4)	2M ₁
U. Beni Mezala-1 (N). A-2N: Ph + Chl ± Sud ± Vrm	Ph	0.29-0.23 (0.25; n=7)	2M ₁ -3T
U. Beni Mezala-1 (N). A-3N (Pmp): Ph + Vrm; Ph + Chl + Vrm	Ph	n.d.	2M ₁
U. Beni Mezala-1 (N). A-4N (Ky): Ms+ Pg + Na-K + Na-Ca + Chl ± Prl	Ms, Na-Ca, Pg	n.d.	2M ₁
U. Beni Mezala-1 (N). A-5N (Tlc): Ph + Tlc + C/V ± Vrm ± Chl ± Klin	Ph	0.24 (n=1)	2M ₁
U. Beni Mezala (S). A-1S: Ph + Chl ± Na-K ± Pg ± Na-Ca ± Mrg ± Prl ± Klin	Ph, Na-K, Pg, Na-Ca, Mrg	0.31-0.27 (0.28; n=2)	2M ₁
U. Beni Mezala (S). A-2S: Ph + Chl ± Klin ± Prl	Ph	0.25-0.24 (0.25; n=2)	2M ₁
U. Beni Mezala (S). A-4S (Ky): Ph + Mrg + Na-Ca + Chl ± Prl	Ph, Na-Ca, Mrg	n.d.	2M ₁

b) Evolución progradada a partir de parámetros cristaloquímicos

De manera general, los valores de KI de las micas blancas potásicas de las unidades gomárides y de la Unidad de Tizgarín disminuyen desde las muestras menos profundas a las tectónicamente más profundas (Fig. 4.1.19; Tabla 4.1.20). Los valores altos de KI de las micas presentes en las unidades gomárides (mayoritariamente por encima de $0.64 \Delta^{\circ}2\theta$) y con un amplio rango ($1.50-0.37 \Delta^{\circ}2\theta$) indican un ambiente típicamente diagenético. En la Unidad de Tizgarín, sin embargo, el Índice de Kübler es notablemente menor (KI: $0.43-0.29 \Delta^{\circ}2\theta$) e indicativo de condiciones de anquizona. La composición química de las micas blancas analizadas en muestras del Gomáride y Tizgarín, con una ocupación interlaminar muy heterogénea ($0.65-0.94$, Fig. 4.1.23) sugiere que el efecto de la composición local es inicialmente relevante y que tal y como se ha descrito en otras secuencias (por ejemplo, Abad *et al.*, 2003; Ruiz Cruz *et al.*, 2006) hay una ausencia clara de equilibrio químico y madurez metamórfica. La diferencia de contraste entre paquetes en las imágenes de HR-TEM de baja magnificación de las illitas diagenéticas (Fig. 4.1.32.b) y el hecho de que los valores del KI del agregado orientado sin tratar sean más elevados que los correspondientes a los agregados orientados tratados con EG en algunas de estas muestras (Fig. 4.1.19) sugieren la presencia de capas de esmectita interestratificada en los paquetes de las illitas diagenéticas. La coexistencia de distintos tipos de micas blancas con interestratificados illita-esmectita en las rocas menos profundas corrobora, también, que estas no han alcanzado el equilibrio químico y madurez metamórfica.

Un estudio más detallado de los valores de KI de las micas blancas potásicas en relación con la posición tectónica de las muestras de las unidades gomárides, evidencia que los correspondientes a las muestras de la Unidad de Aakaili (unidad donde el proceso de illitización está muy avanzado y la pirofilita aún no está presente) son más elevados de lo que cabría esperar según la tendencia general observada en las unidades superiores del Gomáride (Beni Hozmar y Koudiat Tizian). Los análisis químicos de las micas de Aakaili han revelado la presencia de contenidos en Na en la capa interlaminar de hasta 0.32 apfu , por lo que el KI de estas micas es muy probable que esté afectado por la presencia de Na en la capa interlaminar. A este respecto, en la Unidad de Tizgarín el contenido en Na de las micas aumenta hasta 0.48 apfu , aunque la baja intensidad de la reflexión de las micas intermedias (Fig. 4.1.2.b) no afecta de manera apreciable al KI de estas muestras.

En cuanto a los valores del parámetro b de las micas blancas potásicas de las muestras gomárides ($8.996-9.020 \text{ \AA}$) que indican condiciones de presión intermedia de acuerdo con Guidotti y Sassi (1986), esta estimación es, en general, menor que la que cabría esperar teniendo en cuenta los contenidos en Si de las micas analizadas (entre 3.11 y 3.19 apfu). Sin embargo, como se indicó en el apartado 4.1.4, buena parte de las micas en estas muestras son detríticas lo que, si bien no afecta a la caracterización de la composición

química de las micas autigénicas, ya que los granos analizados fueron cuidadosamente seleccionados, sí influye en la determinación del parámetro *b*.

Los valores de parámetro *b* de la mica blanca de la Unidad de Tizgarín, entre 8.992 y 9.001 Å, la asociación de filosilicatos que caracteriza a las rocas de esta unidad (illita, illita ± intermedia Na-K ± pirofilita ± sudoita) y la temperatura estimada a partir de esta (200-300 °C), permiten establecer una presión máxima del orden de 1.7 kbar, de acuerdo con el geobarómetro de Guidotti y Sassi (1986). Probablemente, los parámetros determinados están influenciados por la presencia de pirofilita (asociación W de Guidotti y Sassi, 1976). Trabajos previos en esta región (Bouybaouène, 1993; Bouybaouène *et al.*, 1995; Michard *et al.*, 1997) muestran un intervalo de temperatura de entre 200 y 300 °C acorde con los estimados en este trabajo. El rango de presión determinado por Bouybaouène (1993) para la Unidad de Tizgarín, en función de la asociación mineralógica (cuarzo, moscovita, cookeita y pirofilita), es también de entre 1 y 3 kbar. Sin embargo, Bouybaouène (1993) no encuentra sudoita en la Unidad de Tizgarín sino en la de Boquete de Anyera sugiriendo que la sudoita se ha formado a partir de la reacción de pirofilita y clorita.

Por otra parte, los KI de las micas blancas de la Unidad de Boquete de Anyera (0.37-0.21 Δ°2θ) y las unidades de Beni Mezala (0.31-0.22 Δ°2θ) son típicos de anquizona intensa-epizona. Los datos químicos de estas micas con una ocupación interlaminar alta y tendencia fengítica (Figs. 4.1.24.a-b, 4.1.25.a-b, 4.1.25.e y 4.1.26.a) son coherentes con esto. En la Tabla 4.1.20 se observa que las muestras con los KI más elevados de la Unidad de Boquete de Anyera y unidades de Beni Mezala son las que se caracterizan por la asociación de filosilicatos donde las micas blancas potásicas aparecen junto a micas intermedias y paragonita ± margarita. Sin embargo, la baja intensidad de la reflexión del resto de micas blancas no afecta al KI de estas muestras (Fig. 4.1.2.c-d), aunque sí que cabe pensar que el KI de estas muestras esté afectado por la presencia de Na en la capa interlaminar de las micas potásicas al igual que en las unidades superiores.

En cuanto al parámetro *b*, a partir de la Unidad de Boquete de Anyera, los datos de XRD muestran el desdoblamiento de la reflexión 060 y, por tanto, dos poblaciones de mica blanca potásica con distinto parámetro *b* (9.015 Å y 9.044 Å) lo que se traduce en una población de presión intermedia y otra de alta presión de acuerdo con las series de facies metamórficas en función del parámetro *b* definidas por Guidotti y Sassi (1986). El desdoblamiento en la reflexión 060 tiene lugar en muestras donde se ha identificado, mediante XRD, el politipo 3T. Las micas blancas potásicas de la muestra MG-62 de la Unidad de Beni Mezala-2 estudiadas por HR-TEM (Fig. 4.1.39) son un politipo de dos capas con espectros pobres en Na y picos de Si, Fe y Mg relativamente altos, evidenciando un carácter fengítico. A escala de SEM no se puede determinar si el análisis puntual se ha realizado en una mica de una u otra población, pero su composición fengítica no evidencia que se haya formado en condiciones de HP/LT y que sea el politipo 3T identificado en XRD. Es más, las

muestras que presentan ambas poblaciones de mica blanca potásica se caracterizan por estar dentro del campo de las filitas pobres en Al (Fig. 4.1.18), que según Guidotti y Sassi (1976, 1986) sería el otro motivo que explicaría el tener composiciones fengíticas y no, necesariamente, ser un politipo 3T y no evidenciar condiciones de HP, como es nuestro caso. Si bien, Sassi *et al.* (1994) concluyen que las fengitas que aparecen en rocas con LP/T con una composición química pobre en Al_2O_3 son $2M_1$, y que las micas de politipo 3T pueden cambiar a un politipo $2M_1$ cuando las condiciones de metamorfismo evolucionan hacia valores *P-T* bajos.

Los contenidos relativamente altos en Si que muestran las micas blancas potásicas (Tablas 4.1.11, 4.1.12, 4.1.13) están de acuerdo con los valores altos del parámetro *b* obtenidos mediante XRD, aunque en la gráfica de la Figura 4.1.25.a se observan contenidos en Fe+Mg muy por encima de la sustitución fengítica ideal. En relación a los valores del KI de las micas blancas potásicas de las Unidades de Beni Mezala ($<0.29 \text{ } ^\circ\Delta 2\theta$) estos son coherentes con los datos químicos de éstas.

No solo los parámetros cristaloquímicos de las micas blancas potásicas evidencian una evolución progradada desde la diagénesis a un metamorfismo de bajo grado, sino también los datos texturales de HRTEM: aumento del espesor de los paquetes de los filosilicatos, reducción de la proporción de defectos cristalinos y relaciones microtexturales más simples, características texturales observadas en el TEM con el incremento del grado de metamorfismo expuestos por numerosos autores (por citar algunos, Ahn y Peacor, 1986; Merriman *et al.*, 1990; Peacor, 1992; Livi *et al.*, 1997).

c) Paragénesis minerales y datos químicos en la estimación de las condiciones diagenético-metamórficas

La estimación del grado metamórfico a partir de la Unidad de Boquete de Anyera se basa no sólo en los KI sino también en la presencia de minerales índice. La asociación mineralógica más común en las filitas azules (fengita+clorita) de la Unidad de Boquete de Anyera sugiere temperaturas algo más elevadas que en las unidades tectónicas superiores. También la presencia de paragonita en algunas de las muestras de esta unidad, considerada mineral índice de anquizona (Frey, 1987) apoya esta idea, mientras que las asociaciones con cianita, presentes en la unidad de Beni Mezala-1 en el sector norte, sugieren una temperatura máxima próxima a 400 °C.

Para estimar las condiciones de *T* de la Unidad de Boquete de Anyera y las unidades de Beni Mezala se ha empleado el contenido en Al^{IV} de las cloritas que se encuentran definiendo la foliación principal de las filitas y de las cloritas de las venas sinfoliares, siguiendo las recomendaciones de Hillier y Velde (1991). Las condiciones de *P* se han estimado en función del contenido en Si máximo de las micas blancas potásicas que se encuentran en equilibrio con estas cloritas, siguiendo las recomendaciones de Massonne y Schreyer (1987).

La composición química de las cloritas de las filitas violáceas de la Unidad de Boquete de Anyera (Asociación-1, Tabla 4.1.20) da una T entre 330 y 370 °C. Por otro lado, el contenido en Si de las micas blancas potásicas de estas filitas (3.22 *apfu*) sugiere presiones máximas de 4.5 kbar. En las cuarcitas y filitas más profundas de la Unidad de Boquete de Anyera, la T estimada es de 350-370 °C y según el geobarómetro de Massonne y Schreyer (1987), el contenido en Si en las micas blancas potásicas de las filitas azules y cuarcitas más profundas de la Unidad de Boquete de Anyera (valor máximo 3.25 *apfu*) sugiere presiones máximas de 5.5 kbar. Estimaciones anteriores de la presión para la Unidad de Boquete de Anyera, a partir de un sistema magnesiano con sudoita y cloritoide, la sitúan en un rango de 5 a 7 kbar (Bouybaouène, 1993; Bouybaouène *et al.*, 1995; Michard *et al.*, 1997).

Para las unidades de Beni Mezala, la diversidad de asociaciones minerales conlleva hacer una valoración más minuciosa de la situación. En la Unidad de Beni Mezala-2, la estimación de la T a partir de la composición química de las cloritas da un rango de 330 a 350 °C. El contenido en Si máximo (3.25 *apfu*) de la mica blanca potásica sugiere P máximas de 5.2 kbar. La paragénesis fundamental de las filitas azules de Beni Mezala-1 en el sector norte es cuarzo, feldespato potásico, albita, fengita y clorita trioctaédrica, con sudoita muy esporádica (Asociación-2N, Tabla 4.1.20). La aplicación del geotermómetro de Hillier y Velde (1991) a la clorita (Si = 2.79-2.74 *apfu*) da un rango de temperaturas entre 330-360 °C. El contenido de Si (3.22 *apfu*) de la mica blanca potásica, para este rango de temperaturas, permite establecer un rango de presión entre 4.2 y 4.5 kbar. En las filitas azules del sector sur, con esta misma asociación mineral, el contenido en Si (3.19 *apfu*) de las micas blancas potásicas da una presión próxima a 4.3 kbar. Las condiciones de P establecidas para la Unidad de Beni Mezala-1 son menores que las determinadas en la unidad tectónicamente superior (Beni Mezala-2). Si bien no existe una correlación clara entre las estimaciones de P y la posición tectónica de la muestra, se observa que sí existe una correlación entre el parámetro b de las micas blancas potásicas y las estimaciones barométricas, ya que aquellas muestras que presentan valores más altos del parámetro b , independientemente de su posición en la secuencia, son para las que se obtienen cifras más elevadas de P .

Las micas blancas de las filitas con pumpellyita y epidota (Fig. 4.1.14.e-f, Asociación-3N, Tabla 4.1.20) están en equilibrio con cuarzo, pumpellyita, epidota y albita. La estimación de las condiciones de P - T es de ~ 4 kbar y 300 °C. En relación con la paragénesis anterior y con la paragénesis de las segregaciones de cuarzo a base de actinolita, pumpellyita, epidota, moscovita, cuarzo y plagioclasa se ha elaborado un trabajo petrológico más desarrollado en la sección 4.3, en el que se determinan las condiciones P - T con Thermocalc.

En la paragénesis con cianita (Asociación-4N, Tabla 4.1.20), una primera generación de mica blanca, según los rasgos texturales observados mediante microscopía óptica y de SEM (Fig. 4.1.16.e-f), aparece en equilibrio con cianita y cloritoide, además de cuarzo, paragonita, mica intermedia paragonita-margarita y clorita. En esta paragénesis no se ha

podido establecer el parámetro b de la mica blanca, debido a la presencia de las reflexiones 050 y $\bar{1}\bar{5}1$ (a 1.506 y 1.502 Å, respectivamente) de la cianita en la zona de las reflexiones 060 de la mica blanca. Una primera estimación de las condiciones P - T para la paragénesis con cianita a partir de la clorita y mica blanca potásica paragenética (2.73 *apfu* de Si en la clorita; 3.10 *apfu* de Si en la mica blanca potásica) es de 1.2 kbar y 350 °C. Para esta misma asociación mineral, las T y P estimadas por Bouybaouène (1993), Bouybaouène *et al.* (1995) y Michard *et al.* (1997) abarcan de 12-20 kbar y 430 a 550 °C. Las reacciones de equilibrio empleadas para esta estimación se basan en reacciones de transformación de la carfolita (Chopin y Schreyer, 1983; Vidal *et al.*, 1992) y no en las reacciones, que parecen evidentes, de acuerdo con la mineralogía determinada en estas rocas: 1) pirofilita = cianita + cuarzo + agua y 2) pirofilita + clorita = cloritoide + cuarzo + agua. El rango de condiciones P - T calculadas son de 2.9 ± 1.1 kbar y 388 ± 20 °C y (más detalles en la sección 4.3 de este capítulo). Éstas últimas están más cercanas a las condiciones determinadas a partir de los filosilicatos.

En cuanto a la paragénesis con talco (Asociación-5N, Tabla 4.1.20), el parámetro b es del orden de 9.029 Å (el más alto en las unidades de Beni Mezala) y el contenido en Si del orden de 3.38 *apfu*. Ambos datos indican presiones relativamente altas. Sin embargo y, tal y como se indicó en el apartado 4.1.7.2, los contenidos en Fe+Mg de estas micas (~0.50 *apfu*) se sitúan claramente por encima de la línea de la sustitución fengítica ideal (Fig. 4.1.26.a), sugiriendo la contribución de una sustitución biotítica (Fig. 4.1.27.a). Realmente, es prácticamente imposible diferenciar, a escala de SEM, si se trata de una verdadera sustitución o de una contaminación de la mica por fases trioctaédricas. Bouybaouène (1993) habla de fengita-talco para describir estas fases. Como las paragénesis con talco se han encontrado en la Unidad de Beni Mezala-1, cerca de las venas con cianita, se puede estimar que la temperatura máxima fue del orden de 400 °C. Para esta temperatura, el contenido máximo en Si (3.38 *apfu*) de las micas blancas permite establecer una presión máxima del orden de 9 kbar. Sin embargo, el contenido en Si, así como los contenidos en Fe+Mg obtenidos a escala de SEM (Tabla 4.1.14) y los datos obtenidos a partir del estudio de HR-TEM mostrados en esta sección (el cual identifica talco dentro de los cristales de mica blanca potásica, Fig. 4.1.42.d, e intercrecimientos con vermiculita, Fig. 4.1.42.c) parecen indicar que la mayoría de los análisis obtenidos en SEM y HR-TEM están contaminados por talco. Por tanto, los datos de EDX obtenidos a escala de SEM (Tabla 4.1.14) y HR-TEM (Tabla 4.1.19) no deberían ser empleados para la estimación del rango de P bajo el cual se originó la mica blanca potásica.

4.1.10. Conclusiones

Para las unidades de Boquete de Anyera y Beni Mezala, se puede afirmar que:

1) el valor del parámetro b de las micas blancas potásicas indica condiciones de presión intermedia;

2) las micas blancas potásicas de la Unidad de Boquete de Anyera presentan contenidos relativamente altos en Si, lo que es coherente con los valores altos del parámetro b obtenidos mediante XRD, aunque se sitúan muy por encima de la sustitución fengítica ideal;

3) las condiciones de P establecidas para las unidades de Boquete de Anyera y Beni Mezala-2 a partir de los filosilicatos paragenéticos son las más altas coincidiendo con las estimaciones hechas a partir de los valores del parámetro b de la mica blanca y no con la profundidad en la secuencia y sin tener en cuenta las estimaciones, bastante dudosas, obtenidas a partir de los esquistos claros con talco de la Unidad de Beni Mezala-1.

En relación con la evolución de la paragénesis mineral, se ha identificado una secuencia de asociaciones minerales completa desde la diagénesis (Gomáride) a la epizona (unidades de Beni Mezala):

- Bajo condiciones diagenéticas, el precursor de los minerales neoformados (illita y sudoita) es la dickita y la illita presenta proporciones bajas de Na.
- En condiciones diagenéticas más profundas la illita incorpora altas proporciones de Na en su estructura en respuesta al aumento de temperatura.
- En condiciones de metamorfismo incipiente, la dickita se transforma en mica Na-K, sudoita y pirofilita.
- En condiciones epizonales (Boquete de Anyera) la illita aumenta su carga interlaminar, desarrollándose moscovita y aparece paragonita, probablemente relacionadas con una aproximación al equilibrio al aumento de la temperatura.

Por último, las condiciones físicas del metamorfismo alpino, estimadas a partir de las asociaciones mineralógicas, las características cristaloquímicas y la composición química de las micas blancas potásicas y los filosilicatos paragenéticos, en las formaciones clásticas permo-triásicas de la Zona Interna de la Cordillera del Rif y conforme aumenta la profundidad, se extienden desde valores de 1-1.5 kbar y <200 °C en las unidades gomárides, a valores de 3-5.5 kbar y ~400 °C en las unidades de Boquete de Anyera y Beni Mezala-2 y -1, sin tener en cuenta la paragénesis con talco.

Sección 4.2. La illitización de la dickita: evolución química y estructural de la illita en condiciones diagenético-metamórficas

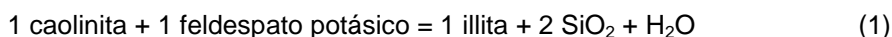


UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

4.2. La illitización de la dickita: evolución química y estructural de la illita en condiciones diagenético-metamórficas

4.2.1. Introducción

La transformación de los minerales del grupo de la caolinita en illita es un proceso que se observa frecuentemente en secuencias de areniscas que han alcanzado cierta profundidad (por ejemplo, Ehrenberg y Nadeau, 1989; Ehrenberg *et al.*, 1993; Lanson *et al.*, 1996, 2002), mientras que en las pizarras la illita resulta normalmente de la transformación de esmectita (Merriman y Peacor, 1999). Los datos experimentales son imprecisos para condiciones de baja temperatura, pero a T creciente el feldespato potásico y la caolinita (o dickita) reaccionan para formar illita, según la reacción



Numerosas observaciones, así como cálculos termodinámicos, indican que la illitización de los minerales del grupo de la caolinita en las areniscas tiene lugar después de la illitización de la esmectita en las pizarras encajantes, donde el proceso está controlado por la T , así como por la disponibilidad de K. Si hay K, la reacción (1) tiene lugar a 120-140 °C (Ehrenberg y Nadeau, 1989; Ehrenberg, 1991).

Aunque se le ha dedicado una gran atención a la transformación de los minerales del grupo de la caolinita, procedentes de areniscas, en illita potásica típica, su posible evolución hacia la illita con Na (brammallita y mica Na-K intermedia) ha recibido menor atención. Por regla general, la formación de brammallita se ha relacionado con la transformación de esmectita sódica en secuencias pizarrosas (Frey, 1987; Li *et al.*, 1992; Livi *et al.*, 1997; Livi *et al.*, 2008). Esta es la primera ocasión en la que se referencia la formación de illita sódica en areniscas. Teóricamente, podría tener lugar una reacción similar a la ecuación (1) en condiciones de bajo grado, pero con albita en lugar de feldespato potásico, como reactivo.

En la Cordillera Bético-Rifeña, la transición diagénesis-metamorfismo está bien expuesta en las Unidades Intermedias del Permo-Triásico entre el manto tectónico superior (el Complejo Maláguide/Gomáride) y el manto tectónico subyacente (el Complejo Alpujárride/Sébtide) de las Zonas Internas. Aunque estas Unidades Intermedias estuvieron sujetas al episodio metamórfico alpino común, las variaciones metamórficas observadas no dependen simplemente de la profundidad de las unidades, sino principalmente de su posición paleogeográfica, la cual oscila entre el Maláguide (extensional) y el Alpujárride (colisional). Las asociaciones minerales principales descritas en las escamas tectónicas superiores incluyen dickita (o caolinita) \pm illita \pm illita Na-K \pm sudoita \pm pirofilita (más información sobre las muestras Béticas en Ruiz Cruz *et al.*, 2005; y sobre las muestras de la Cordillera del Rif, en la sección

4.1. de esta Tesis doctoral). La formación de caolinita se ha relacionado con una intensa disolución de feldespato y mica durante las etapas más tempranas de la diagénesis, mientras que la formación de dickita a partir de caolinita se ha asignado a temperaturas crecientes, relacionadas con el enterramiento (Ruiz Cruz, 1996; Ruiz Cruz y Andreo, 1996). La dickita se ha considerado una de los precursores principales de la illita, la pirofillita y la sudoita neoformadas durante la etapa progradada del metamorfismo alpino (Ruiz Cruz, 1996; Ruiz Cruz y Andreo, 1996). A profundidades mayores y, especialmente, en rocas de grano fino, la asociación mineral también incluye paragonita, mica blanca con una composición intermedia Na-Ca y margarita. En un artículo anterior (Ruiz Cruz y Sanz de Galdeano, 2005) se describieron los mecanismos de formación de la sudoita a través de una serie de estructuras de interestratificado en muestras béticas. En esta sección, se analiza la evolución estructural y composicional de la illita formada en el tránsito desde la diagénesis profunda hasta la anquizona intensa y el papel de la dickita como precursora de las micas con Na en la secuencia metasedimentaria de las Unidades Intermedias de la zona central de las Cordilleras Béticas (Sierra Arana) y de las unidades gomárides y la Unidad de Federico superior en el Rif septentrional (zona de Ceuta-Fnideq).

4.2.2. Muestras

Para este estudio se tomaron tres muestras (un conglomerado y dos areniscas) de las Unidades Intermedias de la zona central de la Cordillera Bética (Sierra Arana) y tres areniscas del Gomáride y de la unidad superior de Federico (Tizgarín) (área de Ceuta-Castillejos), de la Cordillera del Rif (Fig. 4.2.1).

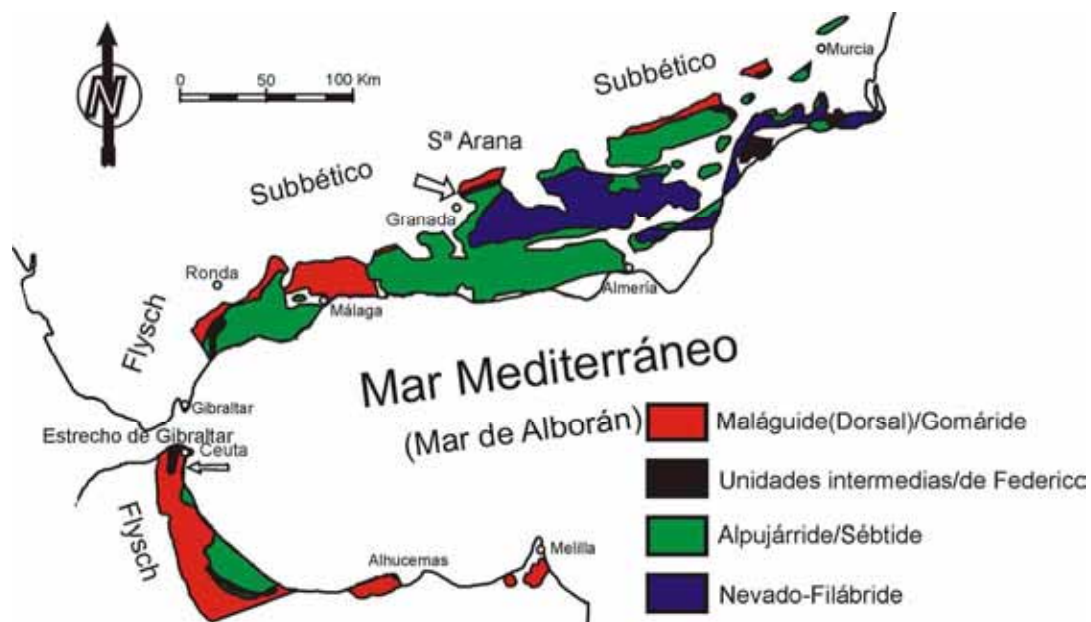


Figura 4.2.1. Mapa tectónico de la Cordillera Bético-Rifeña (modificado a partir de Sanz de Galdeano *et al.*, 2001) con la ubicación de las áreas muestreadas (flechas).

Las muestras se seleccionaron en función de los valores de KI y de las asociaciones minerales. Según Ruiz Cruz *et al.* (2005) en las Unidades Intermedias de la zona central de la Cordillera Bética, hay dos asociaciones minerales principales con dickita: 1) dickita + illita \pm sudoita, y 2) dickita + illita + pirofilita, aunque también hay en algunas de las muestras y, en menor medida, clorita trioctaédrica. Estas asociaciones están especialmente bien desarrolladas en rocas de grano grueso (areniscas y conglomerados) y no tanto en las pizarras, donde la pirofilita y la dickita son muy escasas. Además, se ha detectado un incremento en las condiciones diagenético-metamórficas de estas muestras, desde la asociación 1 a la 2 (Tabla 4.2.1). Respecto a las muestras del Rif, las asociaciones minerales y la evolución del KI es similar a la de las muestras béticas (Tabla 4.2.1).

Para esta investigación se han recuperado parte de los datos de microscopía petrográfica, XRD, SEM y TEM/AEM de las muestras seleccionadas del Rif expuestos en el capítulo 4.1. Además, se ha llevado a cabo un estudio de detalle hasta la escala de TEM/AEM para las muestras béticas.

Tabla 4.2.1. Ubicación, litología, asociaciones minerales y grado metamórfico de las muestras seleccionadas (* datos tomados de Ruiz Cruz *et al.*, 2005).

Muestras	Litología	Asociación Mineralógica	Zona
<i>Cordilleras Béticas, zona central (S^a Arana)/Unidades Intermedias</i>			
CL-36*	Conglomerado rojo	Qz+Ab+Kfs+Cal+Dol+Illt+Dck+óxido Fe	Diagénesis tardía
CL-41*	Arenisca roja	Qz+Ab+Kfs+Cal+Illt+Dck+óxido Fe	Anquizona débil
CL-31*	Arenisca roja	Qz+Ab+Kfs+Illt+Dck+Prl+óxido Fe	Anquizona intensa
<i>Rif, antiformal de Beni Mezala (Ceuta-Fnideq)</i>			
<i>Complejo Gomáride : medio e inferior</i>			
MG-40 ⁽¹⁾	Arenisca clara	Qz+Ab+Kfs+Illt+Chl	Diagénesis tardía
MG-56 ⁽¹⁾	Arenisca violácea	Qz+Ab+Kfs+Illt+Illt Na-K+Dck+Sud+óxido Fe	Anquizona débil
<i>U. de Federico superior</i>			
MG-34 ⁽¹⁾	Arenisca amarilla	Qz+Ab+Kfs+Illt+Dck+Prl	Anquizona intensa

⁽¹⁾ Información más detallada sobre el grado metamórfico de las muestras rifeñas en las tablas 4.1.1 y 4.1.2.

4.2.3. Resultados

a) Petrografía y datos de XRD

Las areniscas seleccionadas contienen más del 90 % de cuarzo (detrítico + cemento), es decir son areniscas cuarzosas según la nomenclatura de Fuchtbauer (1983). Además del cuarzo (mono y policristalino), otros minerales detríticos presentes, aunque en cantidades menores, son feldespato potásico y albita, transformados por regla general en caolinita o dickita (Fig. 4.2.2.a), mica blanca, también con un grado variable de transformación en caolinita o dickita (Fig. 4.2.2.b), clorita y biotita verde. Los minerales accesorios son turmalina, circón,

apatito, rutilo, ilmenita y hematites, la cual proporciona el característico color rojo de estos materiales. La proporción de matriz es insignificante y el cemento, que rellena casi por completo la porosidad secundaria, es a base de cuarzo + arcilla (dickita, illita y sudoita o dickita, illita y pirofilita). Por regla general, el cemento arcilloso constituye < 5 % del volumen de la roca. El conglomerado rojo seleccionado está constituido, principalmente, por granos de cuarzo mono y policristalinos y cristales de mica blanca. El cemento que rellena completamente la porosidad consiste en cuarzo microcristalino, dickita, óxidos de Fe y escasa calcita y dolomita.

Las dos asociaciones con dickita identificadas (Tabla 4.2.1) representan un grado metamórfico creciente, que se acompaña de un descenso progresivo en el contenido de dickita. En relación a esta observación, es interesante indicar que tanto las unidades gomárides superiores del Rif como el Maláguide de la Bética, ambos por encima de las Unidades Intermedias, contienen caolinita en lugar de dickita (Ruiz Cruz *et al.*, 2005; sección 4.1 de esta Tesis doctoral). No obstante, a diferencia de las observaciones previas en el área del Mar del Norte, donde la illita se forma a partir de la caolinita (Lanson *et al.*, 2002, y referencias en él), no se ha observado la transformación directa de caolinita en illita en las areniscas triásicas bético-rifeñas (Fig. 4.2.2.a-c), lo que parece indicar que el proceso de illitización, en este caso, comienza tras la transformación de la caolinita a dickita. Los valores de KI característicos de la asociación sudoita \pm dickita + illita (sin mica sódica) oscilan entre 0.90-0.40 $\Delta^\circ 2\theta$ en las muestras béticas y entre 0.76-0.46 $\Delta^\circ 2\theta$ en las rifeñas, ambos intervalos típicos de la diagénesis-anquizona débil (Merriman y Peacor, 1999; Warr y Ferreiro Mählmann, 2015). Estos valores disminuyen hasta 0.42-0.31 $\Delta^\circ 2\theta$ en la Bética y 0.43-0.35 $\Delta^\circ 2\theta$ en el Rif en las muestras que contienen la asociación de dickita + illita + pirofilita, valores típicos de condiciones de anquizona intensa (Warr y Ferreiro Mählmann, 2015). Además, los difractogramas de XRD obtenidos de polvos revelan que el politipo 1M coexiste con el 2M₁ en muestras diagenéticas y de anquizona débil, mientras que el politipo 2M₁ es el único presente en las muestras con la asociación de dickita + illita + pirofilita, de anquizona intensa. La illitización de la dickita es un proceso progresivo y se observa una transición desde una illitización incipiente (Fig. 4.2.2.d) a una illitización avanzada (Fig. 4.2.2.e) con la formación de pirofilita (Fig. 4.2.2.f) a mayor profundidad. En la mayoría de los casos, las fases recién formadas (illita, pirofilita y sudoita) mantienen la morfología típica en forma de libro del precursor, la dickita.

b) Datos de SEM

Las diferencias de contraste entre la illita y la dickita permiten distinguir fácilmente las dos fases en las imágenes de SEM, sin embargo, no sucede lo mismo con la dickita y la pirofilita, con muy pequeñas diferencias de grises (Fig. 4.2.3). Se ha observado que la illitización incipiente produce finas escamas de mica (de 1-2 μm aproximadamente) intercrecidas con la dickita. Estas láminas de mica muestran una continuidad longitudinal a través del grano de dickita y producen bordes paralelos a los planos basales de ambas

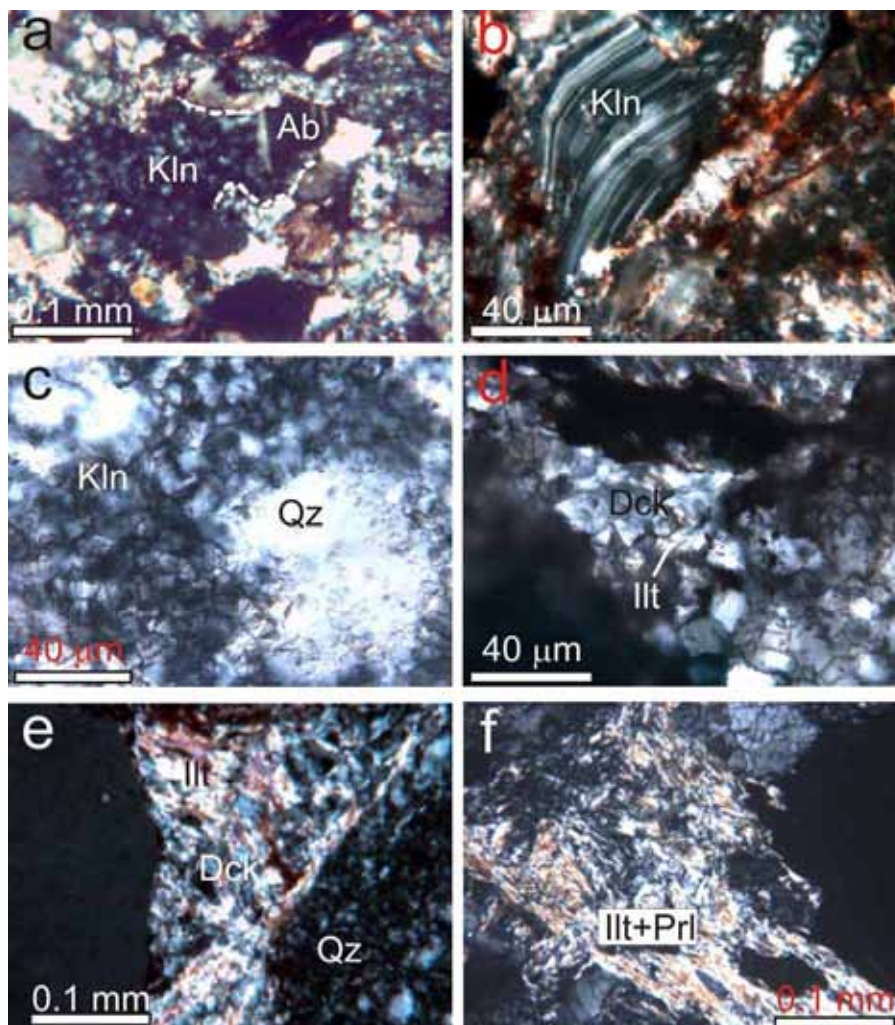


Figura 4.2.2. Imágenes texturales que ilustran una caolinitización temprana y una illitización progresiva de las muestras. **a:** Grano de albita altamente transformado en caolinita. **b:** Grano de mica detrítica casi caolinitizado por completo. **c:** Caolinita sin alterar relleno de poros en una muestra diagenética. **d:** Illitización incipiente de la dickita. **e:** Illitización avanzada de la dickita. **f:** Sustitución de la dickita por illita + pirofilita.

fases (Fig. 4.2.3.a). En las imágenes BSE de las muestras de anquizona débil, con una illitización más avanzada, se observa que los paquetes de dickita son escasos y han sido reemplazados casi por completo por illita (Fig. 4.2.3.b). Por último, en contraste con la sustitución paralela en los granos de illita, los granos de pirofilita de morfología variable cortan frecuentemente los granos de dickita + illita (Fig. 4.2.3.c), lo que sugiere una formación posterior.

Desde el punto de vista composicional y, en términos generales, los análisis de mica se caracterizan por una alta variabilidad química ($\text{Si} = 3.13\text{-}3.38 \text{ apfu}$) en el caso de las muestras diagenéticas (Tabla 4.2.2, análisis 1-6 y Tabla 4.2.3, análisis 1-3; Fig. 4.2.4.a-b). Los contenidos variables de Si, asociados a una ocupación variable de la interlámina y contenidos de (Fe + Mg) variables, indican que la composición de la illita de las muestras diagenéticas está controlada principalmente por la sustitución de la illita (o pirofilita). Los contenidos de Na son generalmente bajos pero, ya que la ocupación de la interlámina también es baja, la relación

Na/(Na + K) varía entre 0.00 y 0.23 (Fig. 4.2.4.c). El contenido de Fe/(Fe + Mg) también es variable en los diversos granos analizados, indicando una falta de homogeneidad en los varios microdominios, tal y como también lo indica la distribución desigual de sudoita. En las muestras

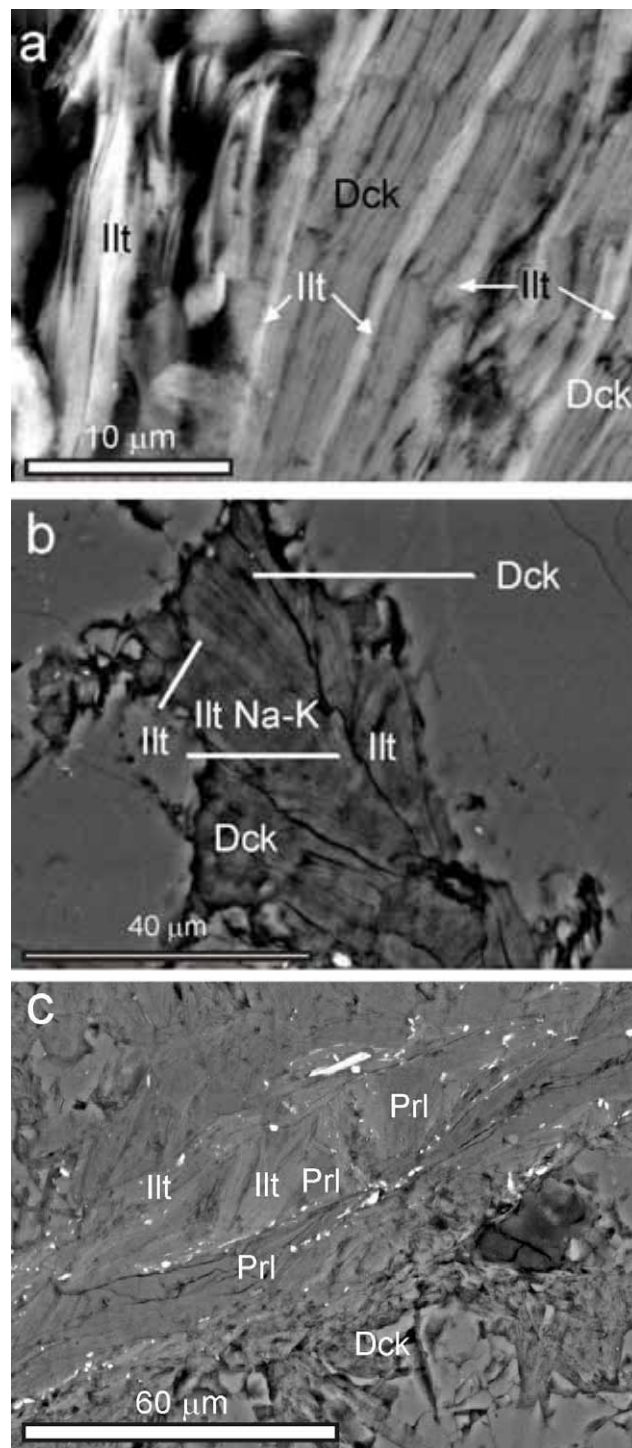


Figura 4.2.3. Imágenes BSE que muestran las relaciones texturales entre la dickita, la illita y la pirofilita. **a:** Illitización incipiente en una muestra diagenética (CL-36). **b:** Illitización avanzada de la dickita (muestra MG-56). Las diferencias en contraste en los paquetes de mica reflejan un contenido variable de Na. **c:** Relictos de dickita en granos de illita y pirofilita, estos últimos con orientación oblicua a la illita y la dickita (muestra MG-34). Los granos brillantes son de ilmenita y rutilo.

de anquizona débil, la composición química de la illita se caracteriza por contenidos de Si más homogéneos (3.04-3.19 *apfu*) que las muestras diagenéticas (Tabla 4.2.2, análisis 7-12 y Tabla 4.2.3, análisis 4-9; Fig. 4.2.4.a-b). Las relaciones Na/(Na + K) son variables, pero altas, y definen dos poblaciones de illita, tal y como se observa en la Fig. 4.2.4.c (valores medios de Na/(Na + K) de ~ 0.18 y ~ 0.34), con la segunda población claramente situada en el intervalo de miscibilidad característico de la mica blanca de baja temperatura (Chatterjee y Flux, 1986; Essene, 1989; Roux y Hovis, 1996). La composición variable de la interlámina de illita en las imágenes BSE se traduce en un contraste variable dentro de los granos de mica (Fig. 4.2.3.b). La baja carga de la interlámina que caracteriza a la illita de la muestra MG-56 indica que la sustitución illítica determina la composición de estas micas (Tabla 4.2.3, análisis 4 a 9; Fig. 4.2.4.b). En cuanto a las micas de las muestras de anquizona intensa, las micas blancas formadas a partir de la dickita en las rocas con pirofilita también presentan alguna variación en los contenidos de Si (3.11-3.22 *apfu*) (Tabla 4.2.2, análisis 13-18 y Tabla 4.2.3, análisis 10-16) asociados a ocupaciones de interlámina notablemente más homogéneas que en muestras de menor grado (~ 0.85 *apfu*) (Fig. 4.2.4.a-b) y con ausencia de Na o en contenidos muy bajos (Fig. 4.4.4.c). La pirofilita asociada muestra composiciones que oscilan entre el término extremo y pirofilitas con contenidos de Fe + Mg de hasta 0.18 *apfu* (Tabla 4.2.4). En alguna ocasión, la pirofilita analizada presenta un contenido de Si relativamente bajos y contenidos de K importantes (hasta 0.22 *apfu*). Estos datos probablemente manifiestan cierto grado de contaminación por la presencia de illita adyacente o la presencia de verdaderos intercrecimientos de capas de illita dentro de la pirofilita.

Tabla 4.2.2. Fórmulas estructurales representativas de illita/moscovita (Unidades Intermedias, Cordillera Bética), normalizadas a $O_{10}(OH)_2$.

Muestra	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Fe	Mn	Mg	Σ oct.	Ca	Na	K	Σ int.
CL-36											
1	3.13	0.87	1.98	0.02	0.00	0.09	2.09	0.00	0.07	0.70	0.77
2	3.22	0.78	1.95	0.02	0.00	0.07	2.04	0.00	0.05	0.62	0.67
3	3.28	0.72	1.94	0.02	0.00	0.11	2.07	0.00	0.05	0.68	0.73
4	3.38	0.62	1.97	0.02	0.00	0.09	2.08	0.00	0.07	0.53	0.60
5	3.19	0.81	1.77	0.19	0.00	0.00	1.96	0.00	0.00	0.94	0.94
6	3.27	0.73	1.81	0.16	0.00	0.00	1.97	0.00	0.00	0.84	0.84
CL-41											
7	3.04	0.96	1.90	0.10	0.00	0.03	2.03	0.02	0.32	0.63	0.97
8	3.05	0.95	1.87	0.12	0.00	0.04	2.03	0.01	0.18	0.77	0.96
9	3.05	0.95	1.87	0.12	0.00	0.04	2.03	0.00	0.20	0.76	0.96
10	3.06	0.94	1.88	0.13	0.00	0.03	2.04	0.00	0.14	0.79	0.93
11	3.08	0.92	1.87	0.12	0.00	0.04	2.03	0.00	0.28	0.68	0.96
12	3.09	0.91	1.86	0.14	0.00	0.06	2.06	0.00	0.16	0.71	0.87
CL-31											
13	3.13	0.87	1.80	0.08	0.00	0.18	2.06	0.00	0.00	0.87	0.87
14	3.14	0.86	1.80	0.08	0.00	0.17	2.05	0.00	0.00	0.86	0.86
15	3.15	0.85	1.79	0.09	0.00	0.17	2.05	0.00	0.00	0.85	0.85
16	3.15	0.85	1.79	0.09	0.00	0.17	2.05	0.00	0.00	0.85	0.85
17	3.16	0.84	1.79	0.09	0.00	0.17	2.05	0.00	0.00	0.85	0.85
18	3.20	0.80	1.78	0.10	0.00	0.16	2.04	0.00	0.00	0.83	0.83

Tabla 4.2.3. Fórmulas estructurales representativas de illita/moscovita (Cordillera del Rif), normalizadas a $O_{10}(OH)_2$.

Muestra	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Fe	Mn	Mg	Σ oct.	Ca	Na	K	Σ int.
MG-40											
1	3.14	0.86	1.93	0.05	0.00	0.09	2.08	0.00	0.18	0.59	0.77
2	3.17	0.83	1.87	0.07	0.00	0.12	2.07	0.00	0.13	0.67	0.80
3	3.22	0.78	1.75	0.11	0.00	0.18	2.06	0.00	0.04	0.83	0.87
MG-56											
4	3.11	0.89	1.89	0.08	0.00	0.06	2.05	0.00	0.16	0.73	0.89
5	3.14	0.86	1.93	0.07	0.00	0.08	2.08	0.00	0.24	0.53	0.77
6	3.16	0.84	1.95	0.05	0.00	0.06	2.07	0.00	0.23	0.52	0.75
7	3.18	0.82	1.91	0.07	0.00	0.10	2.08	0.02	0.30	0.41	0.73
8	3.19	0.81	1.91	0.06	0.00	0.07	2.04	0.00	0.13	0.69	0.82
9	3.16	0.84	1.92	0.06	0.00	0.08	2.06	0.01	0.32	0.45	0.78
MG-34											
10	3.11	0.89	1.90	0.06	0.00	0.04	2.05	0.00	0.10	0.70	0.81
11	3.12	0.88	1.87	0.09	0.00	0.06	2.06	0.00	0.09	0.74	0.83
12	3.13	0.87	1.84	0.11	0.00	0.08	2.06	0.00	0.08	0.77	0.85
13	3.15	0.85	1.77	0.17	0.00	0.13	2.08	0.00	0.05	0.85	0.89
14	3.17	0.83	1.78	0.16	0.00	0.13	2.08	0.00	0.05	0.83	0.87
15	3.18	0.82	1.79	0.16	0.00	0.12	2.08	0.00	0.05	0.81	0.85
16	3.22	0.79	1.80	0.15	0.00	0.12	2.08	0.00	0.05	0.77	0.81

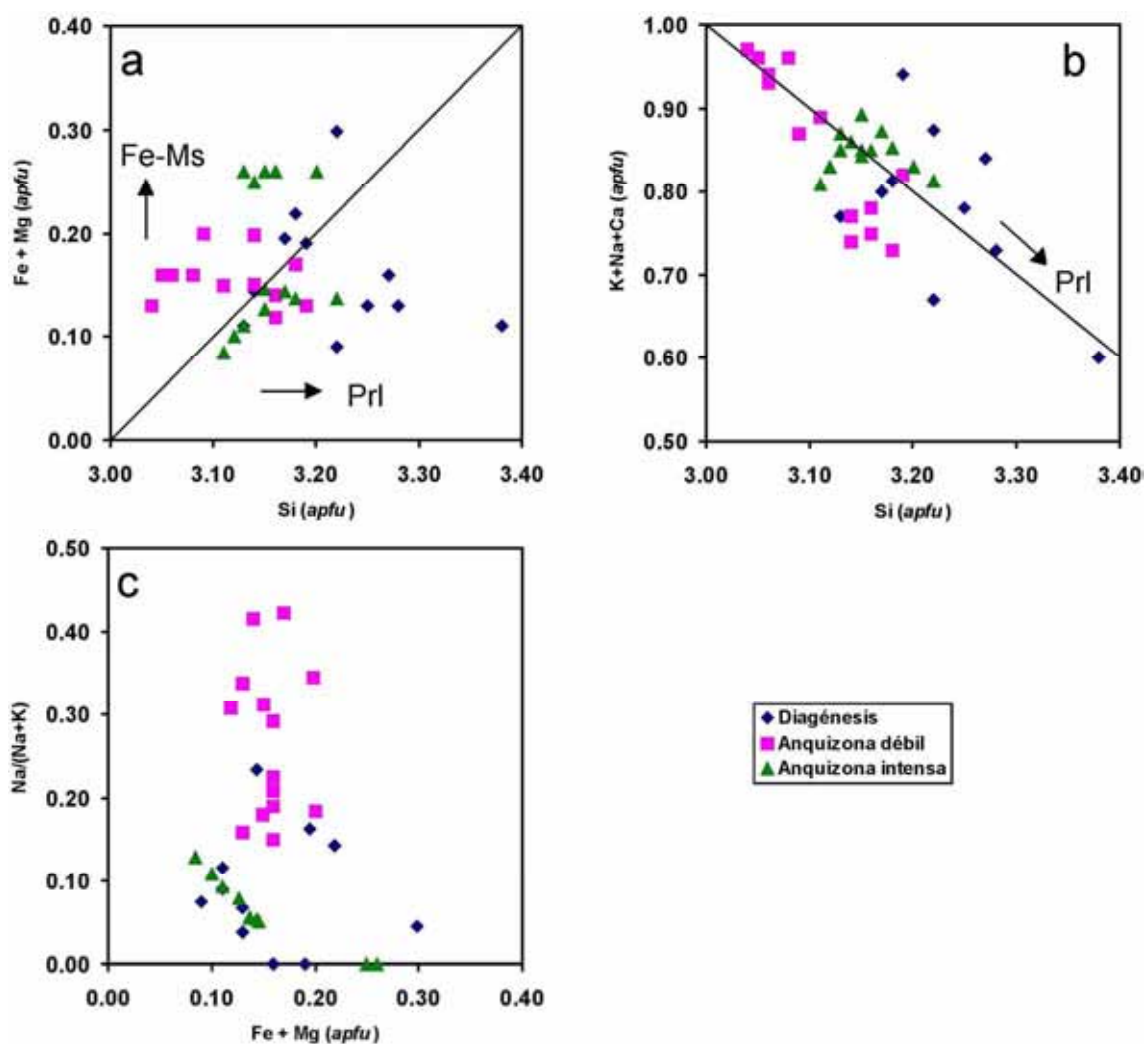


Tabla 4.2.4. Fórmulas estructurales de la pirofilita normalizadas a $O_{10}(OH)_2$.

Muestra	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Fe	Mn	Mg	Σ oct.	Ca	Na	K
CL-31										
1	4.00	0.00	2.00	0.00	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00	0.00
2	3.98	0.02	1.95	0.00	0.00	0.10	2.05	0.00	0.00	0.00
3	3.96	0.04	1.90	0.07	0.00	0.10	2.07	0.00	0.00	0.00
4	3.84	0.16	1.94	0.06	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00	0.17
5	3.75	0.25	1.91	0.09	0.00	0.09	2.09	0.00	0.00	0.22
6	3.97	0.04	1.99	0.01	0.00	0.02	2.02	0.00	0.00	0.01
MG-34										
7	3.96	0.04	2.01	0.00	0.00	0.00	2.01	0.00	0.00	0.02
8	3.92	0.08	2.00	0.02	0.00	0.00	2.01	0.00	0.00	0.05
9	3.92	0.09	1.99	0.00	0.00	0.03	2.02	0.00	0.03	0.03

c) Datos de TEM/AEM

Los datos de TEM de las muestras diagenéticas indican que tanto la dickita como la mica blanca aparecen o como cristales independientes o, más frecuentemente, como granos compuestos de dickita + mica. La Figura 4.2.5.a muestra cristales de dickita muy finos parcialmente transformados a illita. Los cristales de illita poseen generalmente $< 0.1 \mu\text{m}$ de grosor. En las muestras con una illitización más avanzada, el grosor de los granos de illita aumenta (de $\sim 0.1 \mu\text{m}$ de grosor) y contienen paquetes menores de dickita con bordes paralelos entre los paquetes de dickita e illita (Fig. 4.2.5.b). En las muestras de anquizona intensa, solo algunos granos contienen relictos de dickita, la cual ha sido extensamente sustituida por illita y pirofilita (Fig. 4.2.5.c). Los bordes de grano entre dickita y pirofilita son oblicuos a los planos basales (Fig. 4.2.5.c), lo que en coherencia con los datos de SEM sugiere una formación posterior de la pirofilita.

Los paquetes de dickita muestran características estructurales y químicas homogéneas en todas las muestras. Las imágenes de franjas reticulares revelan una periodicidad regular de 14 \AA y ausencia de defectos estructurales (Fig. 4.2.6.a). El daño que la incidencia del haz de electrones provoca sobre la dickita genera zonas claras sin resolución lo que es característico de los minerales del grupo de la caolinita (Ahn y Peacor, 1987). Las SAED (Fig. 4.2.6.a, recuadro) se corresponden con un politipo ordenado a dos capas. Los datos químicos (AEM) indican composiciones bastante homogéneas (Tabla 4.2.5, análisis 1, 3 y 5). Los paquetes de mica blanca de las muestras diagenéticas muestran imágenes de franjas reticulares con una periodicidad regular de 10 \AA (Fig. 4.2.6.b) y SAED características del politipo ordenado $1M$ (Fig. 4.2.6.b, recuadro). Los datos AEM (Tabla 4.2.5, análisis 2) revelan, de conformidad con los datos SEM/EDX, que los contenidos de Na se encuentran por debajo del límite de detección.

← **Figura 4.2.4.** Diagramas composicionales a partir de illitas analizadas en muestras de diferente grado metamórfico. La línea en el **a** se corresponde con la sustitución fengítica ideal. La línea en el **b** se corresponde con la sustitución pirofilitica ideal.

En las muestras tectónicamente más profundas con una illitización más avanzada (anquizona débil), la mayoría de los granos examinados mediante TEM muestran un predominio de granos de mica blanca y sudoita y, en menor medida, dickita. Las imágenes de franjas reticulares de la dickita son similares a aquellas obtenidas en las muestras diagenéticas, mientras que los granos de mica blanca muestran paquetes con las imágenes de la transformada de Fourier (FT) características de los politipos $1M$ (Fig. 4.2.7.a) y $2M_1$ (Fig. 4.2.7.b), el primero de ellos con un cierto desorden en el apilamiento. Estos paquetes se corresponden, respectivamente, con micas blancas Na-K (Tabla 4.2.5, análisis 4 y 8) y con micas potásicas (contenidos de Na < 0.10 *apfu*) (Tabla 4.2.5, análisis 9). En la SAED se observan reflexiones de orden superior que se corresponden con ambos tipos de paquetes (SAED Fig. 4.2.7). Donde los paquetes de dickita y de mica están intercrecidos (Fig. 4.2.7.c), los bordes entre ellos son paralelos y las imágenes de la FT muestran un paralelismo de los tres ejes de ambas fases.

Las muestras con pirofilita muestran generalmente granos gruesos individuales o compuestos de mica + pirofilita, en los que se observan ocasionalmente relictos de dickita. Las imágenes de baja magnificación (Fig. 4.2.5.c) revelan que la transición de la dickita a la pirofilita avanzó de manera paralela y transversal a las capas. La pirofilita muestra imágenes de franjas reticulares y difracciones electrónicas características de un politipo $1M$ y un maclado frecuente (Fig. 4.2.8.a). Los datos AEM de la pirofilita (Tabla 4.2.5, análisis 6, 10 y 11) muestran una cierta variabilidad química respecto a la composición ideal. El exceso de K en alguno de ellos (Tabla 4.2.5, análisis 10 y 11) revela, probablemente, contaminación por illita al igual que en el caso de los análisis realizados en el SEM, aunque en este caso el contenido en Si es notablemente más bajo. Solo se identificó el politipo $2M_1$ en los cristales de mica que coexisten con la pirofilita (Fig. 4.2.8.b). Los datos AEM de las micas (Tabla 4.2.5, análisis 7) muestran ausencia de Na y altos contenidos de Fe + Mg característicos de la fengita.

4.2.4. Discusión

a) La secuencia diagenético-metamórfica

La amplia presencia de caolinita y dickita en las areniscas y conglomerados rojos del Complejo Maláguide/Gomáride parece estar relacionado, a lo largo de toda la Cordillera Bético-Rifeña, con procesos diagenéticos sucesivos que incluyen:

1. La intensa disolución de feldespato y mica (Fig. 4.2.2.a-b), relacionada con la circulación de agua dulce durante las etapas más tempranas de la diagénesis y el desarrollo simultáneo de caolinita (Ruiz Cruz, 1996; Ruiz Cruz y Andreo, 1996). Este proceso se ha identificado frecuentemente en secuencias del Triásico con litologías similares (por ejemplo, Lønøy *et al.*, 1986; Bjørlykke, 1983; 1989).

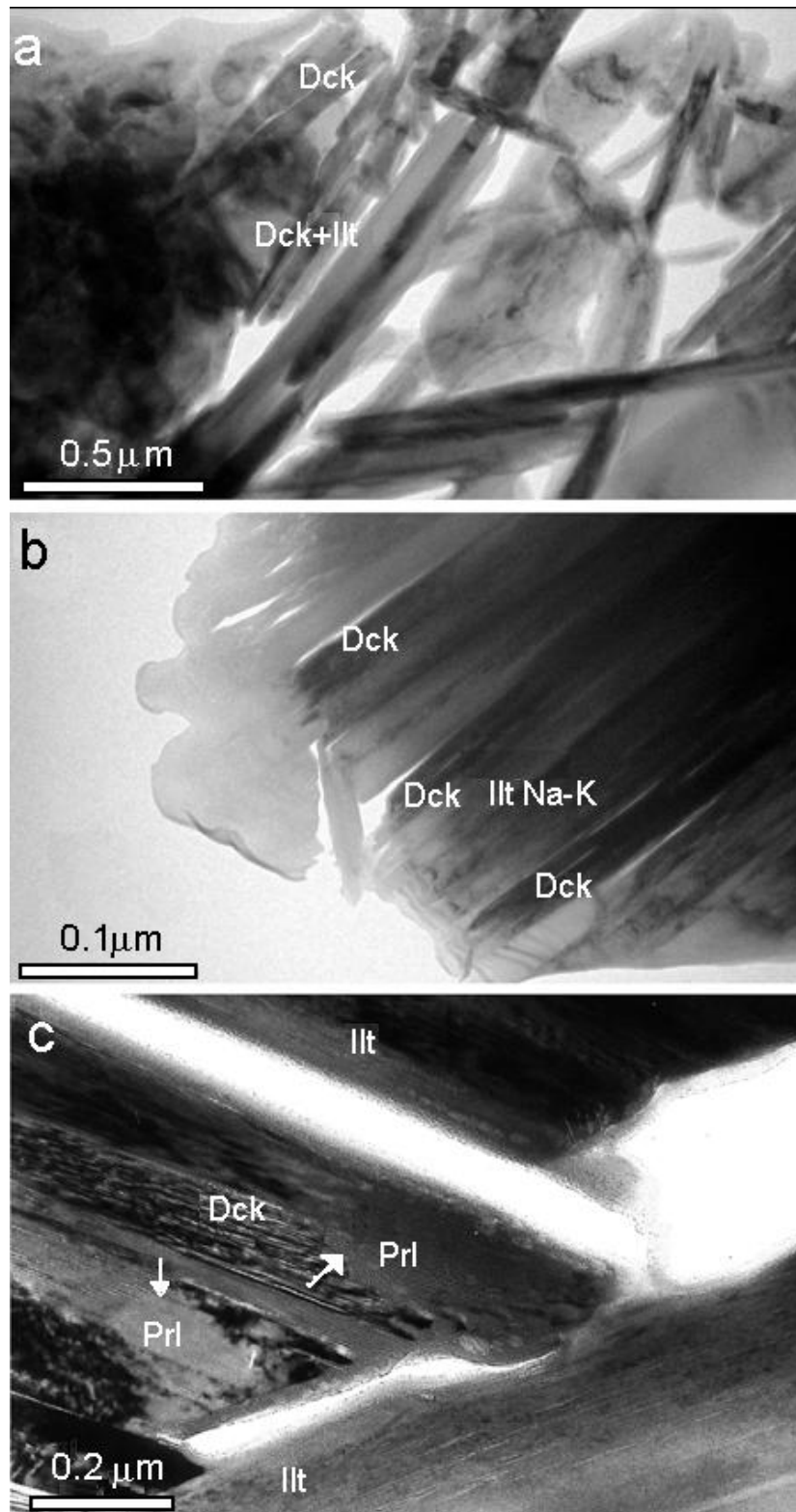


Figura 4.2.5. Imágenes de TEM de baja magnificación. **a:** Granos de dickita parcialmente transformados en illita (muestra CL-36). **b:** Paquetes paralelos de illita Na-K y, en menor medida, dickita de la muestra CL-41. **c:** Relaciones texturales entre la pirofilita, la mica y la dickita en la muestra CL-31. Los bordes de la dickita-pirofilita son oblicuos a los planos basales (flechas).

2. La formación de dickita a partir de caolinita sugiere un incremento progresivo de temperatura, probablemente relacionado con el enterramiento (Ruiz Cruz, 1996; Ruiz Cruz y Andreo, 1996). La formación de dickita a partir de caolinita es un proceso bien conocido en la diagénesis de secuencias profundamente enterradas (por ejemplo, Kisch, 1983; Bjørlykke y Aagaard, 1992; Ehrenberg *et al.*, 1993). Según Ehrenberg *et al.* (1993), la transición tiene lugar a profundidades de 2.8-3.6 km (~ 120 °C). Sin embargo, la presencia única de dickita ordenada no se observa a profundidades de enterramiento de < 5000 m (~ 150 °C) (Beaufort *et al.*, 1998).

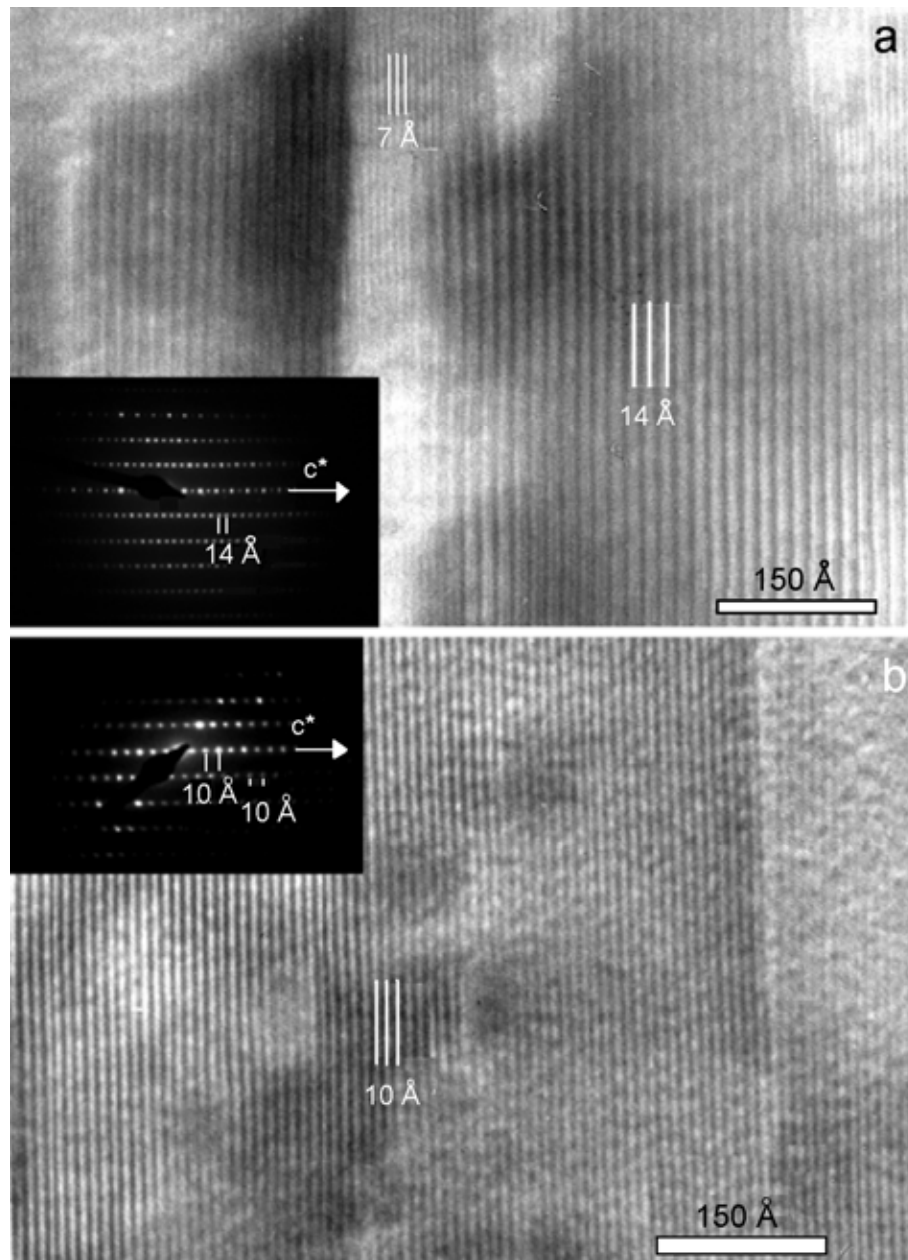


Figura 4.2.6. Imágenes de franjas reticulares de dickita y mica en la muestra diagenética bética. **a:** Dickita con periodicidad regular de 14 Å y 7 Å. SAED desde el eje de la zona [110], con filas de reflexión *hhl* con una periodicidad de 14 Å. **b:** Mica blanca con periodicidad regular a 10 Å. SAED desde el eje de la zona [110], con la presencia de un politipo 1M.

Tabla 4.2.5. Fórmulas estructurales de fases minerales mostradas en las figuras de TEM. Dickitas (Dck) normalizadas a $O_5(OH)_4$ e illitas (Illt) y pirofillitas (PrI) a $O_{10}(OH)_2$.

Figura	Mineral	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Fe	Mg	Σ oct.	Ca	Na	K	Σ int.
4.2.5.a	1. Dck	1.97	0.03	1.99	0.02	0.00	2.01	0.00	0.00	0.03	0.03
4.2.5.a	2. Illt	3.29	0.71	1.92	0.07	0.08	2.07	0.00	0.00	0.65	0.65
4.2.5.b	3. Dck	1.99	0.01	2.00	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00	0.00	0.00
4.2.5.b	4. Illt Na-K	3.18	0.82	1.81	0.09	0.14	2.04	0.00	0.40	0.53	0.90
4.2.5.c	5. Dck	1.98	0.02	2.00	0.00	0.01	2.01	0.00	0.00	0.00	0.00
4.2.5.c	6. PrI	3.98	0.02	1.95	0.00	0.08	2.03	0.00	0.00	0.00	0.00
4.2.5.c	7. Illt	3.14	0.86	1.78	0.10	0.18	2.06	0.00	0.00	0.97	0.97
4.2.7a	8. Illt Na-K	3.08	0.92	1.91	0.09	0.08	2.08	0.00	0.30	0.55	0.85
4.2.7.b	9. Illt	3.14	0.86	1.78	0.10	0.18	2.06	0.00	0.00	0.97	0.97
4.2.9	10. PrI*	3.57	0.43	2.06	0.00	0.05	2.11	0.00	0.00	0.14	0.14
4.2.9	11. PrI*	3.08	0.20	1.92	0.03	0.12	2.07	0.00	0.00	0.14	0.14
4.2.9	12. Illt	3.36	0.64	1.89	0.06	0.05	1.99	0.04	0.00	0.68	0.72

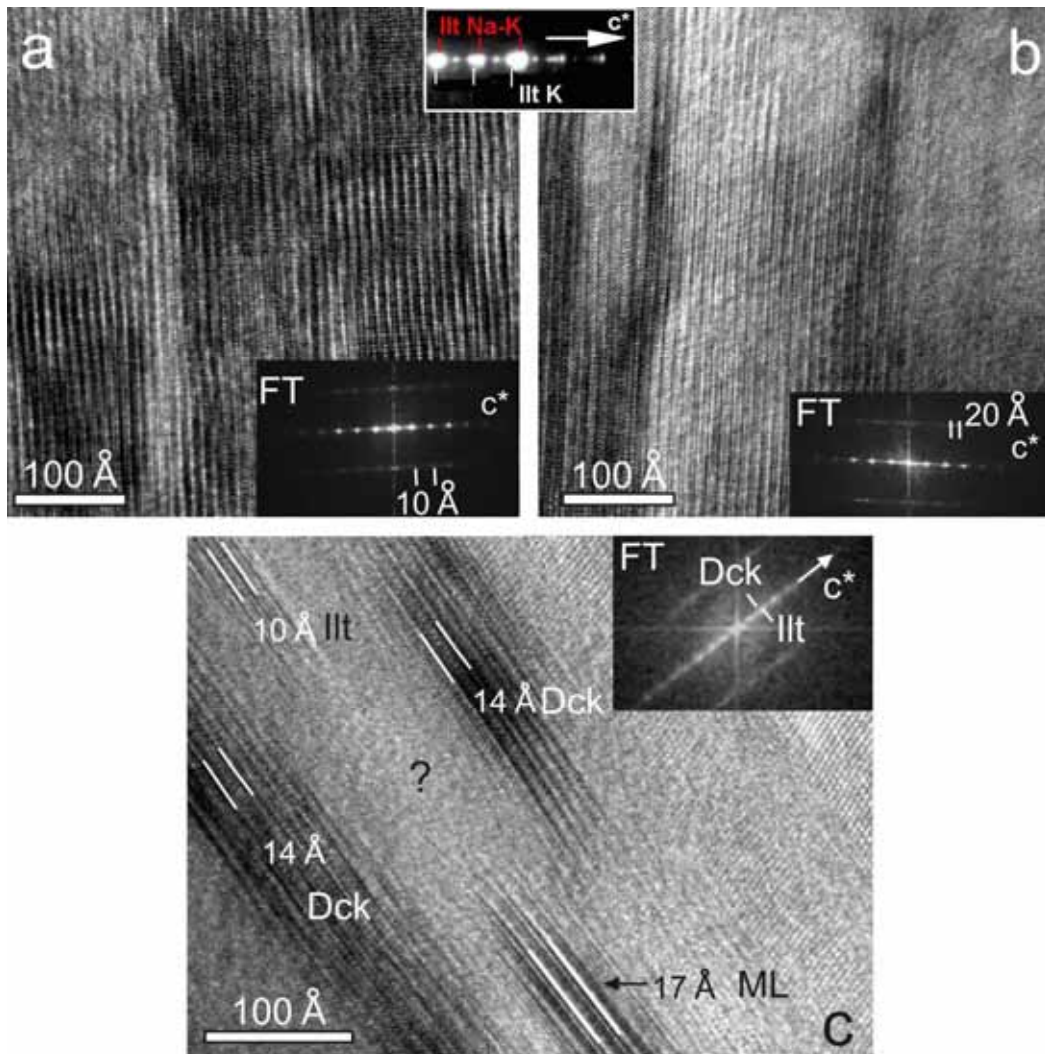


Figura 4.2.7. Imágenes de franjas reticulares de mica blanca de la muestra de anquizona débil rifeña (MG-56). **a:** Paquete de mica Na-K, con una estructura a una capa, tal y como se deduce de la imagen mediante FT (recuadro). **b:** Paquete de illita potásica con una estructura a dos capas, tal y como indica la imagen mediante FT (recuadro). La SAED entre **a** y **b** muestra reflexiones de dos tipos de micas. **c:** Intercrecimiento dickita-mica con interfaces paralelas, tal y como también indica la imagen de la transformada de Fourier (FT) (recuadro).

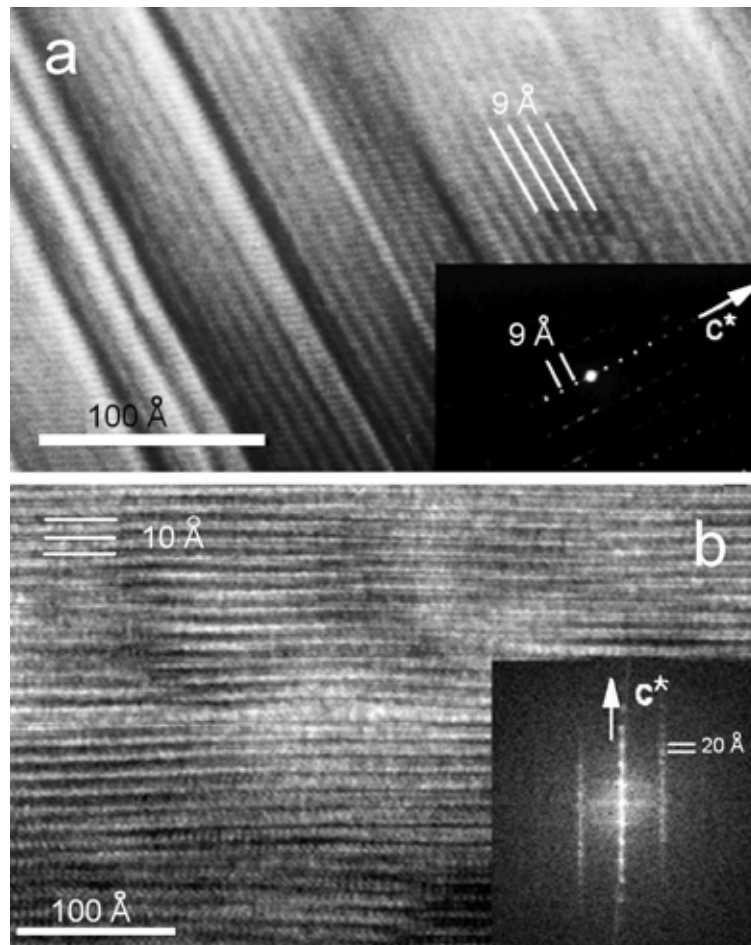


Figura 4.2.8. a: Imagen de franjas reticulares de un paquete de pirofilita con maclado abundante (muestra CL-31). La SAED, desde el eje de la zona [110], es la de un politipo a una capa. **b:** Imagen de alta resolución y FT de mica potásica $2M_1$ que coexiste con pirofilita.

3. La transformación de dickita (o caolinita) en illita. Este proceso se observa frecuentemente en areniscas enterradas a gran profundidad (por ejemplo, Ehrenberg y Nadeau, 1989; Bjørlykke y Aagaard, 1992) y ambientes hidrotermales. Numerosas observaciones indican que la illitización de los minerales caolíníticos en las areniscas está controlada tanto por la temperatura como por la disponibilidad de K. Si hay K disponible, la reacción de caolinita y feldespato potásico tiene lugar a ~ 140 °C (Ehrenberg y Nadeau, 1989), lo que casi coincide con la transformación completa de caolinita a dickita. No obstante, en las secuencias estudiadas parece evidente que la illitización tuvo lugar tras la transformación de caolinita a dickita. Aunque la illitización de la dickita podría haber tenido lugar durante un evento hidrotermal, la extensión de este proceso descrito en rocas triásicas de las Unidades Intermedias así como en rocas del Maláguide/Gomáride de la Cordillera Bético-Rifeña (> 300 km) sugiere que fue el enterramiento la causa de la transformación.

4. La formación de pirofilita es indicativa de que las condiciones típicas de un metamorfismo de grado bajo (anquizona) se han alcanzado. Aunque la pirofilita está ausente en las secuencias típicas del Maláguide/Gomáride, esta fase está bien desarrollada en las

Unidades Intermedias superiores parecidas al Maláguide de las secuencias bético-rifeñas. La transformación de caolinita (o dickita) en pirofilita es un proceso bien conocido que tiene lugar a una P intermedia y temperaturas entre 200 y 300 °C (Merriman y Peacor, 1999). En las muestras béticas, la pirofilita solo se ha descrito en las areniscas, mientras que los niveles de grano más fino muestran, generalmente, una asociación más simple a base de illita + clorita. Sin embargo, en las muestras del Rif, la pirofilita está presente también en lutitas (Tabla 4.1.2. sección 4.1.).

Las muestras escogidas para este estudio son representativas de tres etapas de las reacciones diagenético-metamórficas que afectaron a las secuencias del Triásico de las Unidades Intermedias: 1) comienzo de la illitización en muestras sin caolinita, pero con dickita; 2) illitización avanzada en muestras sin pirofilita y 3) illitización + pirofilitización. Los pasos 1 y 2 están acompañados, frecuentemente, de la formación de sudoita. El alcance del proceso de illitización depende de la disponibilidad de K. La presencia de feldespatos potásicos en las muestras estudiadas indica que había K y sugiere que el progreso de la reacción de illitización estuvo controlado principalmente por la T . La evolución de la T puede estimarse, en principio, a partir de las asociaciones minerales (Merriman y Frey, 1999; Merriman y Peacor, 1999). La illitización incipiente asociada a una transformación completa de caolinita a dickita sugiere una T de aproximadamente 150 °C para las muestras diagenéticas. Una illitización avanzada sin formación de pirofilita debió tener lugar a temperaturas entre 150 y 200 °C. Los restos de dickita en las muestras con pirofilita sugieren una T de entre 200 °C y 300 °C. Sin embargo, esta evolución no se corresponde completamente con los valores de KI. En general, las muestras rifeñas con asociaciones minerales equivalentes a las de las muestras béticas muestran valores inferiores de KI. Esto sugiere que también debieron de influir otros factores (probablemente, el tiempo de residencia) en los valores de la cristalinidad de la illita. Además, la presencia de mica con Na (Tablas 4.2.2 y 4.2.3) claramente debió de afectar a algunos de los valores de KI (ver muestra MG-56 en la Tabla 4.2.1).

b) Características cristaloquímicas de la mica blanca

Tal y como se ha indicado anteriormente, tanto los difractogramas de rayos X como las SAED revelan un claro predominio del politipo $1M$ en las illitas de las muestras diagenéticas. Además, estas micas blancas muestran un amplio intervalo composicional (Fig. 4.2.4), lo que sugiere ausencia de equilibrio químico. Los difractogramas de rayos X y las SAED de las muestras con una illitización avanzada indican la presencia de politipos de mica $1M$ y $2M_1$. La composición, más homogénea, de las micas blancas indica un progreso de la reacción más avanzado. No obstante, se pueden distinguir dos poblaciones de micas en función de las proporciones de $Na/(Na + K)$ (~ 0.20 y ~ 0.38), hallándose ubicado el segundo valor claramente dentro del campo de miscibilidad de la moscovita y de la paragonita. El estudio mediante TEM no muestra ningún indicio de una distribución ordenada o en dominios de Na y K, pero no se puede descartar la presencia de dominios de paragonita y moscovita a lo largo de los planos

basales, como los descritos por Livi *et al.* (2008). Generalmente, la mica Na-K intermedia encontrada en secuencias de bajo grado se ha interpretado como formada a partir de la evolución de esmectita bajo condiciones crecientes diagenético-metamórficas (por ejemplo, Li *et al.*, 1992, 1994; Livi *et al.*, 1997, 2008). En este estudio, sin embargo, se describe la formación de mica Na-K a partir de dickita, lo que es probablemente la primera vez.

Aunque la formación de mica sódica debe depender, de la disponibilidad de Na, la presencia de albita en todas las muestras sugiere que es la T quien controla principalmente la entrada de Na en la estructura de la mica. Sin embargo, este proceso, que tiene lugar en areniscas y conglomerados ricos en dickita, no explica la presencia de mica con abundante Na en pizarras y esquistos de unidades tectónicas más profundas (Abad *et al.*, 2003; Ruiz Cruz, 2008; sección 4.1. de esta Tesis doctoral), donde no están presentes ni minerales del grupo de la caolinita ni esmectita.

Las características cristaloquímicas de la mica blanca son más homogéneas en las muestras con pirofilita, lo que es coherente porque la presencia de pirofilita implica una T mayor. Solo se encontró el miembro extremo potásico aunque con cierta sustitución pirofilitica (Fig. 4.2.4). Además, estas micas anquizonales muestran contenidos muy bajos de Na, lo que indica mayor proximidad al equilibrio químico. Cabría esperar la presencia de un miembro extremo de Na (paragonita) como producto de la evolución de las micas intermedias de Na-K a una T creciente, tal y como se observa generalmente en las pizarras. No obstante, no se ha encontrado paragonita en areniscas con pirofilita. La ausencia de paragonita en estas rocas y la presencia, sin embargo, de paragonita en las unidades tectónicas subyacentes (Abad *et al.*, 2003; Ruiz Cruz *et al.*, 2005, 2006; sección 4.1 de esta Tesis Doctoral) se debe, probablemente, al cambio en el marco geotectónico hacia condiciones de alta P en las escamas más profundas, lo que favorecería la formación de paragonita (Guidotti, 1984).

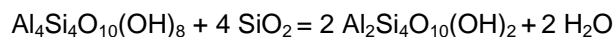
La rápida evolución de la composición y de la estructura de la mica blanca en áreas relativamente restringidas es una consecuencia de las características estructurales de las Unidades Intermedias. Tal y como se describe en el contexto geológico (Capítulo 2), estas unidades constan de numerosas escamas adelgazadas, las cuales son zonas especialmente idóneas para estudiar la evolución mineral.

c) Mecanismos de formación

Tal y como se observa en las imágenes de TEM (por ejemplo, Fig. 4.2.5) la dickita y la illita forman paquetes paralelos con bordes aparentemente coherentes. El paralelismo de las filas de reflexión $00l$ y el solapamiento de las filas de reflexión hkl de la dickita y la mica sugiere una sustitución capa por capa según el modelo de Jiang y Peacor (1991). Estas transformaciones requieren una difusión local sustancial de cationes, incluyendo Si y Al, la ruptura de enlaces y la adición de cationes (es decir, la disponibilidad de K y Na). Dichos cambios debieron de tener lugar a partir de una disolución parcial de la dickita y de la

cristalización de la illita, tal y como sugirieron varios autores para explicar las transiciones entre los filosilicatos en condiciones de baja temperatura (Ahn y Peacor, 1986; Yau *et al.*, 1987; Jiang y Peacor, 1991; entre otros).

Por otro lado, la reacción generalmente aceptada para la formación de pirofilita a partir de caolinita (o dickita) consume cuarzo y puede expresarse como:



Esta reacción implicaría un aumento notable de volumen. Las imágenes de TEM muestran abundantes transiciones de una capa de dickita (14 Å) a una (9 Å) o dos (18 Å) capas de pirofilita, asociadas a notables cambios de contraste. La baja proporción de Si/Al observada en el área de la pirofilita, en los espectros EDX, confirma que las franjas claras dentro de la pirofilita se corresponden con la dickita (Fig. 4.2.9). Mientras que las capas de dickita incluidas en paquetes de illita muestran continuidad, las capas de dickita en paquetes de pirofilita están organizadas formando ángulos oblicuos a los planos basales de tal modo que el cambio de volumen es mínimo (imagen reticular Fig. 4.2.9). La reacción implicaría, al igual que en el caso de la illitización de la dickita, una difusión local notable de Si y Al y la ruptura de enlaces, lo que se asume que ocurriría en presencia de una fase fluida.

4.2.5. Conclusiones

Los resultados que aquí se recogen indican que, bajo condiciones diagenéticas ($T \sim 150^\circ\text{C}$), la illitización de la dickita fue un proceso generalizado que consumió preferentemente K y que produjo illita 1M, probablemente a través de una sustitución topotáctica de la dickita. Se deduce que la presencia de una fase líquida favorecería esta reacción. A estas bajas temperaturas, los contenidos de Na en la illita son bajos.

En cambio, conforme el grado metamórfico se incrementó ($T = 150\text{-}200^\circ\text{C}$), el Na también se incorporó a la estructura de la illita, dando como resultado micas con una composición intermedia de Na-K. Ya que la albita está presente en todas las muestras, la entrada de Na en la estructura de la mica debe de estar relacionada con el aumento de temperatura que permitió alcanzar el inicio de la anquizona.

Bajo condiciones metamórficas de grado bajo ($T = 200\text{-}300^\circ\text{C}$), la transformación de la dickita produce illita sin Na y pirofilita, lo que es un claro indicador del progreso de la reacción hacia un equilibrio químico y textural. No obstante, la formación del miembro extremo estable de Na (paragonita), que es abundante en pizarras y esquistos de las escamas tectónicas subyacentes, no tuvo lugar en las areniscas con pirofilita, lo que sugiere que no se alcanzaron las condiciones de T y P necesarias para la estabilización de la paragonita.

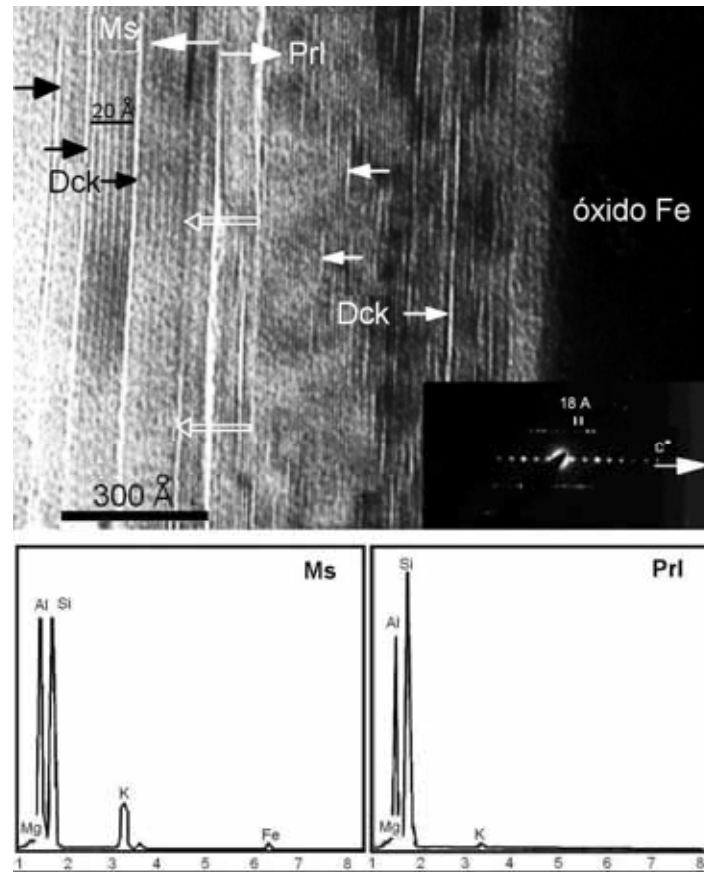


Figura 4.2.9. Imagen de franjas reticulares donde se observa una zona con pirofilita con abundantes franjas de 14 Å incompletas (flechas totalmente blancas) de dickita, interestratificadas en las franjas de 9 Å dominantes de pirofilita. El área de mica blanca muestra, por el contrario, capas aisladas de dickita con una alta continuidad (flechas negras). La transición de capas de dickita a mica (flechas blancas vacías) tiene lugar a través de las áreas dañadas. Debajo, espectros EDX obtenidos de las áreas de mica y pirofilita, respectivamente.

*Sección 4.3. Pumpellyita y minerales coexistentes en metapelitas y
venas de las Unidades de Federico*



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

4.3. Pumpellyita y minerales coexistentes en metapelitas y venas de las Unidades de Federico

4.3.1. Introducción

Las formaciones del Permo-Triásico de las Unidades de Federico (Zona Interna del Rif, Marruecos) experimentaron un evento metamórfico alpino de alta presión/baja temperatura (HP/LT) tal y como se describe en Bouybaouène (1993). Según Bouybaouène (1993), Bouybaouène *et al.* (1995) y Michard *et al.* (1997), las condiciones de P - T que caracterizaron el climax de este evento metamórfico evolucionaron desde 1-2 kbar y 300 °C en la unidad superior (Tizgarín) a 7 kbar y 300-380 °C en la unidad subyacente de Boquete de Anyera, a la facies de esquistos azules (12-15 kbar/430-450 °C) y la facies de eclogita (20 kbar/550 °C) en las unidades más profundas de Beni Mezala (2 y 1). Las condiciones de P - T de estas unidades se dedujeron en función de la presencia local de minerales índices o de asociaciones metamórficas con cookeita, sudoita, cloritoide, carfolita y talco.

El descubrimiento de asociaciones con pumpellyita en las filitas del Permo-Triásico y en las venas sinfoliares de la Unidad de Beni Mezala-1 abrió la posibilidad de llevar a cabo una comparación de las condiciones de P - T derivadas de estas asociaciones con estimaciones previas. De hecho, se han usado las asociaciones con pumpellyita para definir varias facies de subesquistos verdes, como la prehnita-pumpellyita, la prehnita-actinolita y la pumpellyita-actinolita, aunque la pumpellyita también se encuentra presente con la lawsonita y la glaucofana bajo condiciones de facies de esquistos azules (por ejemplo, Blake *et al.*, 1967; Liou *et al.*, 1987; Frey *et al.*, 1991).

La asociación pumpellyita-actinolita se ha reconocido en una amplia gama de entornos geodinámicos de todo el mundo; es especialmente característica de metabasitas (Lucchetti *et al.*, 1990; Robinson y Bevins, 1999; Massonne y Willner, 2008), mientras que solo se ha descrito de manera ocasional en secuencias pelíticas (por ejemplo, Zen, 1974; Nishimura *et al.*, 2000; Krenn *et al.*, 2004; Daczko *et al.*, 2009). Las variaciones en la composición química de la pumpellyita se han estudiado ampliamente con el objetivo de relacionarlas con el grado metamórfico, aunque los resultados no son concluyentes. Por ejemplo, se ha descrito con frecuencia una disminución del Fe total en pumpellyita conforme el grado metamórfico aumenta (Coombs *et al.*, 1976; Bevins, 1978; Liou, 1979; Ishizuka, 1991). No obstante, también se han observado grandes solapamientos en los campos composicionales de las pumpellyitas correspondientes a diferentes grados metamórficos (por ejemplo, Cortesogno *et al.*, 1984; Lucchetti *et al.*, 1990). Otros factores, que también se han sugerido que influyen en la composición de la pumpellyita, son la composición de la roca total, la composición del microdominio, $f(\text{CO}_2)$, etc.

En esta sección se presentan los resultados de una investigación petrológica de las venas sinfoliadas con pumpellyita (no descritas anteriormente en la Zona Interna de la Cordillera del Bético-Rif), así como de las filitas encajantes. Se han deducido las condiciones de P - T y comparado los resultados obtenidos con aquellos derivados de los parámetros cristaloquímicos de la mica blanca y de la clorita procedentes de las filitas encajantes sin pumpellyita. Por último, se han analizado las variaciones químicas de estas fases para entender qué parámetros controlan su composición y se comparan los resultados con aquellos previamente publicados para las Unidades de Federico.

4.3.2. Muestreo y metodología

Para llevar a cabo esta investigación se han considerado nueve muestras, 4 filitas permo-triásicas y 5 venas sinfoliadas de la Unidad de Beni Mezala-1, en la parte septentrional del antiforme de Beni Mezala (entre $35^{\circ} 54' 36.4''$ N, $05^{\circ} 22' 29.1''$ O y $35^{\circ} 54' 28.4''$ N, $05^{\circ} 22' 26.6''$ O; Fig. 4.3.1). Estas muestras ya han sido mencionadas en la sección 4.1 en el marco de la caracterización global de las rocas clásticas de la zona de estudio y ahora se retoman con el enfoque planteado más arriba, para lo que se ha llevado a cabo una descripción más exhaustiva de las mismas y que es la que se presenta a continuación.

Las muestras se estudiaron sistemáticamente mediante XRD y, para la caracterización textural y química se emplearon el SEM y la EMPA. Se obtuvieron análisis de roca total de muestras representativas mediante XRF. Se hizo uso de THERMOCALC versión 3.3 (Powell *et al.*, 1998), con su base de datos termodinámicos, versión 5.5 de Holland y Powell (1998) para las estimaciones de P - T (asociaciones en equilibrio) en el sistema Na_2O - CaO - K_2O - FeO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O (NCKFMASH).

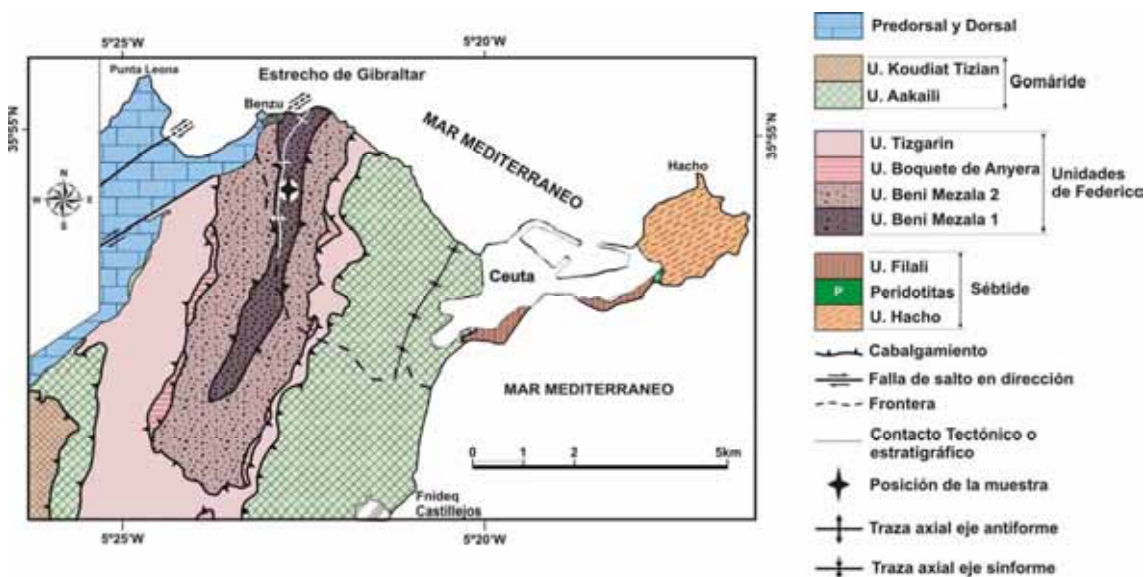


Figura 4.3.1. Mapa tectónico de la zona norte del Rif, modificado a partir de Kornprobst y Durand-Delga (1985), con la ubicación de las muestras descritas en este trabajo (estrella).

4.3.3. Resultados

a) Resultados del estudio petrográfico

Las rocas estudiadas son filitas azules de grano fino que contienen numerosas venas en forma de lente ricas en cuarzo y plagioclasa de diferentes tamaños, desde unos pocos centímetros a varios decímetros de ancho y paralelas a la esquistosidad (Fig. 4.3.2.a-b). La mayoría de las venas contienen agregados de minerales de grano fino con tonalidades de verdes a marronáceas, bien en forma de parches o como venillas finas (Fig. 4.3.2.c).

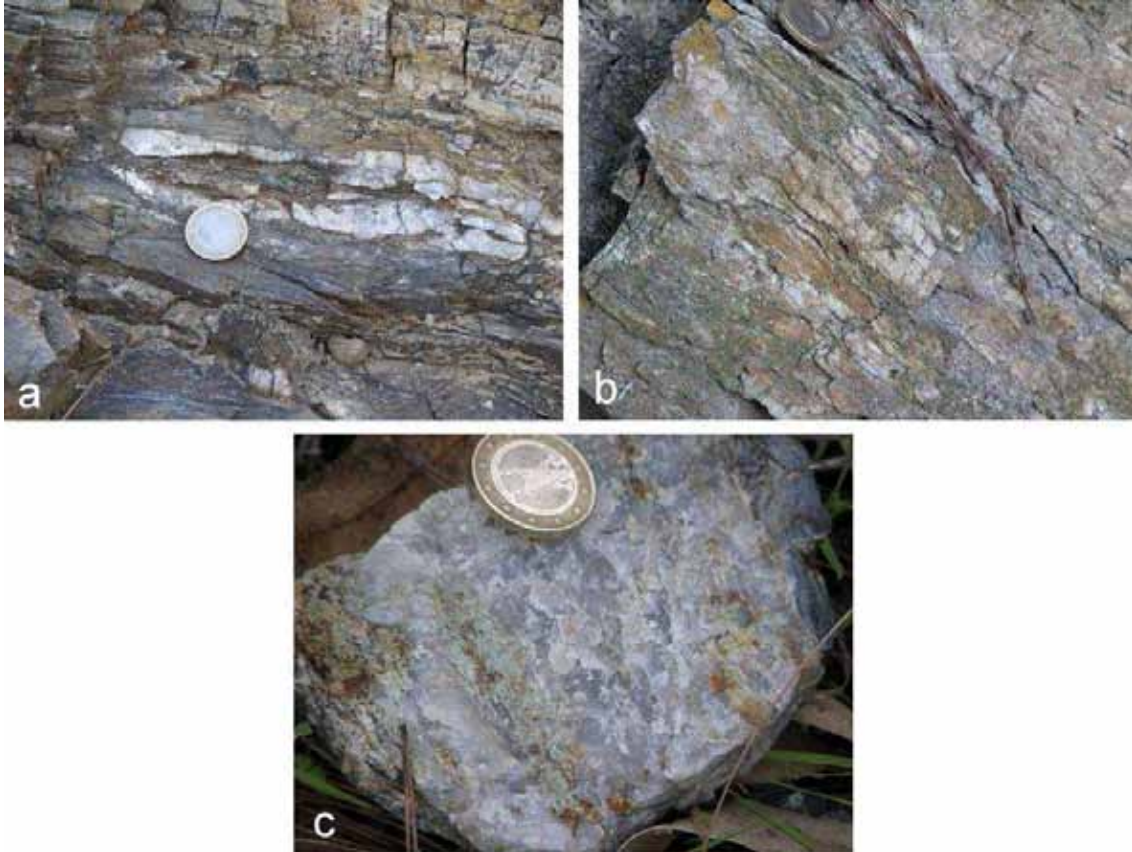


Figura 4.3.2. a: Pequeña vena lenticular rica en cuarzo. b: Venas ricas en plagioclasa paralelas a la esquistosidad. c: Distribución irregular de agregados de minerales verdes (epidota, pumpellyita y actinolita) en una vena de cuarzo.

Las filitas muestran una esquistosidad bien desarrollada (S1) definida por bandas de cuarzo y fases micáceas (Fig. 4.1.13.a). La asociación mineral es predominantemente cuarzo + albita + mica blanca (moscovita \pm paragonita) + clorita y, en menor medida, feldespato potásico, hematites y pirofilita (Tabla 4.3.1; muestras MG-14, MG-13, RMG-13Af). De manera local, las filitas están formadas por cuarzo + albita + moscovita + epidota + pumpellyita y, en menor medida, por hematites, vermiculita y calcita (Tabla 4.3.1; muestra RMG-13Df). La esquistosidad principal está definida por bandas claras de cuarzo y moscovita y bandas más oscuras ricas en pumpellyita y epidota. La pumpellyita es de grano fino y solo distinguible de manera local mediante microscopía óptica (Fig. 4.3.3.a). En cambio, las imágenes BSE permiten distinguir

más fácilmente las distintas fases, revelando la presencia de pequeños granos de pumpellyita intrecrida paralelamente con mica blanca y epidota (Fig. 4.3.3.b).

Tabla 4.3.1. Ubicación, litología y asociaciones minerales de las muestras. La plagioclasa es albita en las filitas y oligoclasa-andesina en las venas. **En negrita:** Filitas sin pumpellyita. *En cursiva:* Filita con pumpellyita; (1): Venas ricas en cuarzo (venas de tipo-1); (2): Venas ricas en plagioclasa (venas de tipo-2); (3): Venas con cianita (venas de tipo-3).

Muestra	Localización	Litología	Asociación mineral	Accesorios
MG-14	N35°54'36.4"W05°22'29.1"	Filita azul oscuro	Qz+Pl+Ms+Mica Int+Pg+Pr+Chl	Mag, Ttn, Hem, Rt, Tur
MG-14' (1)	N35°54'36.4"W05°22'29.1"	Vena de Qz	Qz+Pl±Pmp+Act+Ep+Ms+Vrm	Mag, Hem, Ap
MG-13	N35°54'28.4"W05°22'26.6"	Filita azul oscuro	Qz+Kfs+Pl+Ms+Na-K+Pg+Chl	Mag, Ttn, Hem, Tur
MG-13'v1 (1)	N35°54'28.4"W05°22'26.6"	Vena de Qz	Qz+Pl+Pmp+Act+Ep+Ms+Vrm	Mag, Ttn, Hem, Ap
MG-13'v2 (1)	N35°54'28.4"W05°22'26.6"	Vena de Qz	Qz+Pl+Pmp±Act+Ep+Ms+Vrm	Mag, Ttn, Ap
<i>RMG-13Df</i>	N35°54'28.4"W05°22'26.6"	Filita azul	Qz+Pl+Pmp+Ep+Ms+Vrm	Mag, Ttn, Hem
RMG-13Fv (2)	N35°54'28.4"W05°22'26.6"	Vena rica en Pl	Qz+Pl+Pmp+Ep+Ms+Chl+Vrm	Mag, Ttn, Ap
RMG-13Af	N35°54'28.4"W05°22'26.6"	Filita azul	Qz+Kfs+Pl+Ms+Pg+Na-K+Chl	Mag, Ttn, Hem, Tur
RMG-13Av (3)	N35°54'28.4"W05°22'26.6"	Vena de Qz	Qz+Ky+Cld+Ms+Na-Ca+Chl	Ap

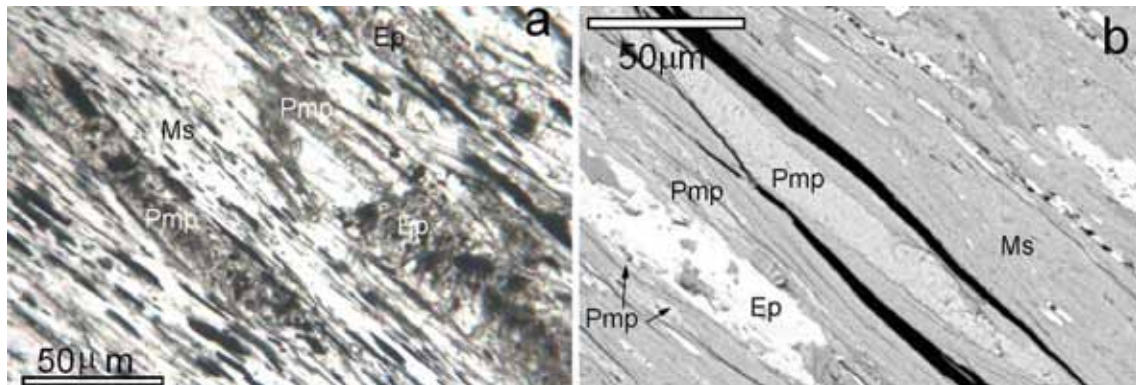


Figura 4.3.3. Asociaciones minerales en la filita con pumpellyita (RMG-13D). **a:** Imagen de microscopio óptico de gran aumento (sin analizador) que muestra la orientación paralela de la moscovita, la pumpellyita y la epidota. **b:** Imagen BSE que muestra finas lentes de pumpellyita intrecrida con moscovita y epidota.

En cuanto a las venas, una cuidadosa caracterización mineral de las mismas ha puesto de manifiesto diferencias mineralógicas entre ellas. De hecho, se han distinguido tres tipos principales de venas en función de sus asociaciones minerales: 1) venas ricas en cuarzo con silicatos de Ca, 2) venas ricas en plagioclasa con silicatos de Ca, y 3) venas ricas en cuarzo con cianita (Tabla 4.3.1). En las venas de tipo-1, el cuarzo contiene agregados irregulares y de tamaño variable de minerales verdes de grano fino, difícilmente distinguibles con un bajo aumento (Fig. 4.3.4.a). La asociación mineral incluye, además de cuarzo y, en menor medida, plagioclasa (oligoclasa-andesina), epidota, actinolita, pumpellyita, moscovita, vermiculita, titanita y magnetita (Tabla 4.3.1). La actinolita es dominante en algunas venas (MG-14'), mientras que la epidota predomina en otras (MG-13'v1). La pumpellyita es un constituyente menor en todas las muestras y, probablemente, esto explica porqué no se había identificado previamente. La actinolita se encuentra concentrada como finas agujas entre el cuarzo y la epidota, comúnmente asociadas a la pumpellyita (Fig. 4.3.4.b). La epidota está presente en

forma de agregados masivos, como grandes prismas (de un centímetro aproximadamente) incluidos en el cuarzo y como pequeños cristales euhédricos con una ligera zonación provocada por el enriquecimiento en Fe hacia los bordes (Fig. 4.3.4.b). La escasa moscovita se encuentra concentrada en algunos microdominios (Fig. 4.3.4.c). Según los datos de XRD, la única fase trioctaédrica es la vermiculita. Esta aparece como agregados de cristales radiales de incoloros a grisáceos (Fig. 4.3.4.d). La falta de un borde de reacción y la presencia de límites bien definidos sugieren un equilibrio local entre la epidota, la actinolita y la pumpellyita (Fig. 4.3.5.a-b). En cambio, la vermiculita sustituye de manera variable a la pumpellyita y la actinolita (Fig. 4.3.5.a-c).

Las venas de tipo-2 (RMG-13Fv) no son frecuentes. La asociación dominante es la plagioclasa (oligoclasa-andesina), cuarzo, epidota, pumpellyita, titanita, magnetita, clorita, vermiculita y moscovita. La plagioclasa contiene numerosas inclusiones de magnetita y venillas de cuarzo, titanita y epidota y pumpellyita de grano fino (Fig. 4.3.6.a). Otras venillas están rellenas de cuarzo, titanita, magnetita y clorita verde (Fig. 4.3.6.b). El cloritoide aparece o inalterado o ampliamente transformado en pumpellyita (Fig. 4.3.6.c).

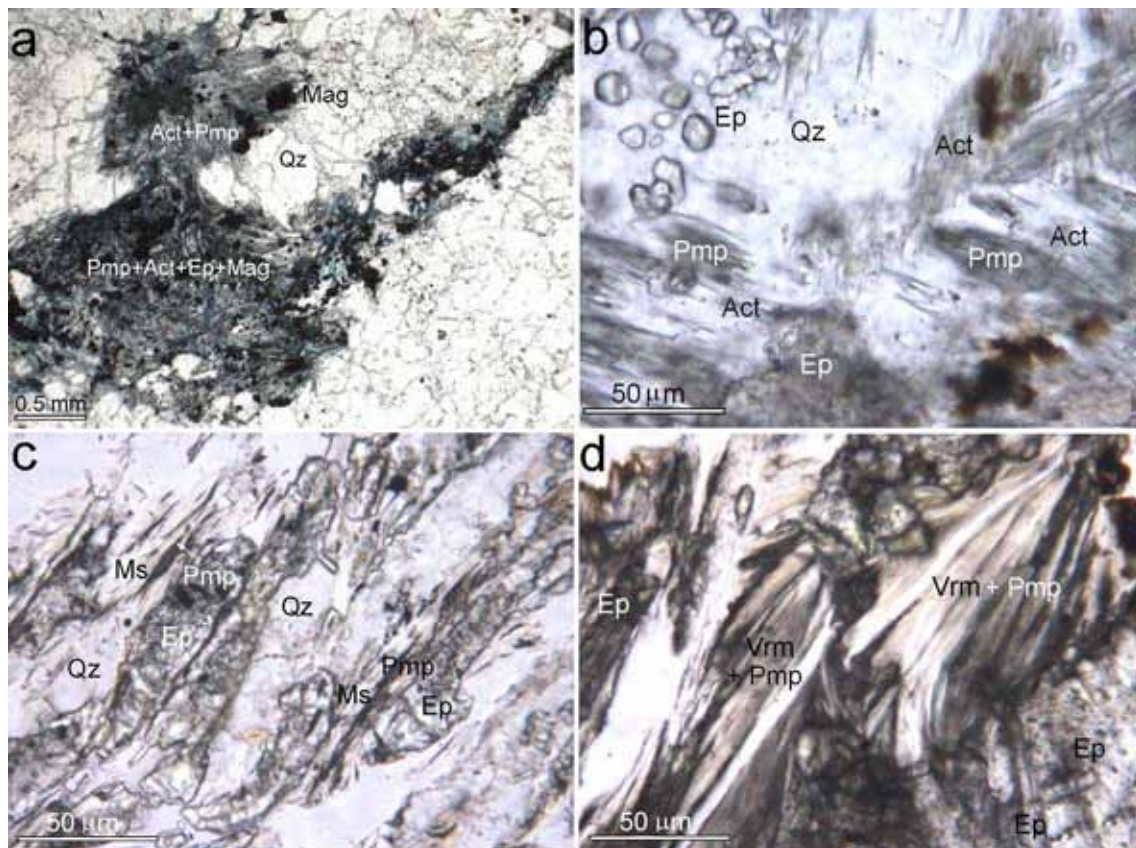


Figura 4.3.4. Imágenes al microscopio óptico de las venas de tipo-1 sin analizador. **a:** Imagen que muestra agregados de fases verdes de grano muy fino (muestra MG-13'v1). **b:** Asociación de pumpellyita-actinolita-epidota de la vena MG-13'v1. Epidota en agregados masivos en la parte inferior de la imagen y como granos euhédricos en la esquina superior izquierda. **c:** Asociación de moscovita-pumpellyita-epidota de la vena MG-13'v2. **d:** Vermiculita radial reemplazando a pumpellyita (áreas oscuras) en la vena MG-13'v2.

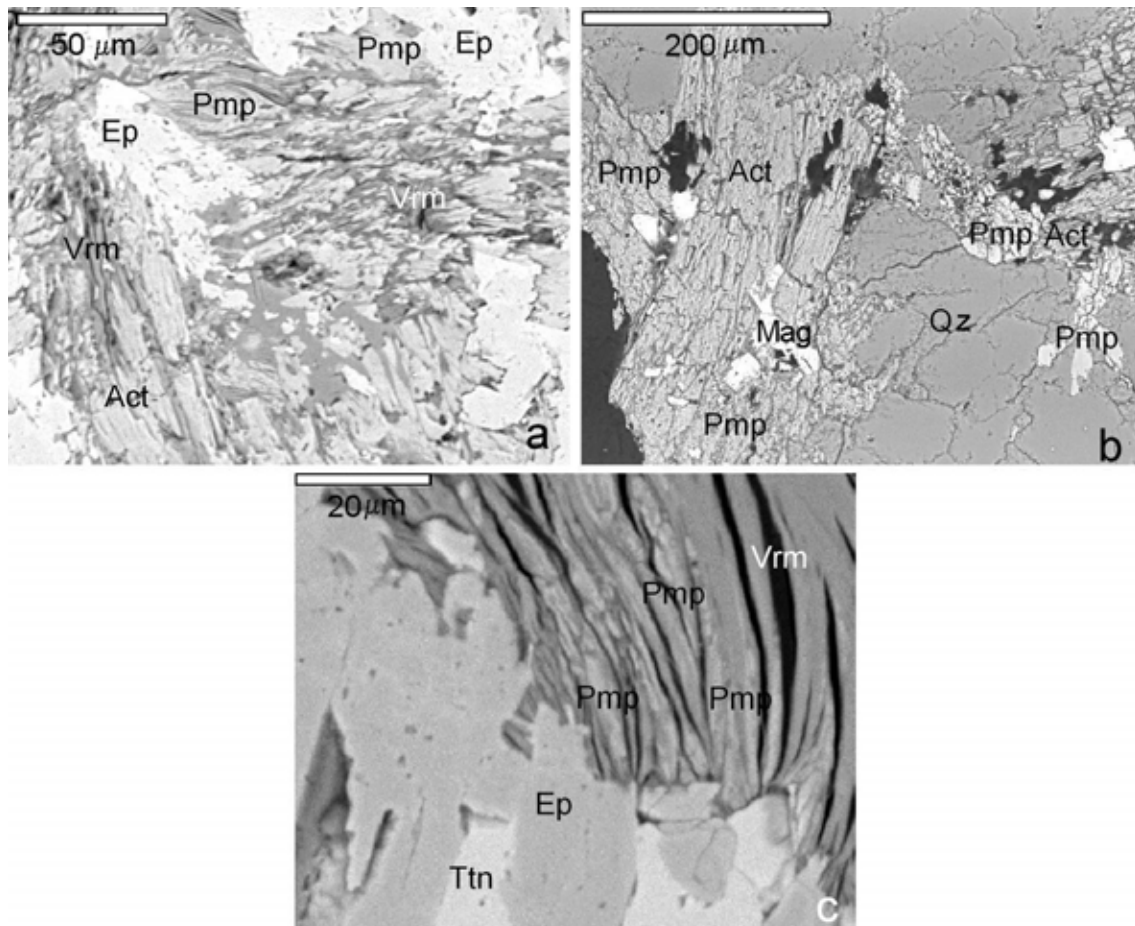


Figura 4.3.5. Imágenes BSE de asociaciones minerales en las venas de tipo-1. **a:** Asociación de pumpellyita-actinolita-epidota de la vena MG-13'v1. La vermiculita parece estar reemplazando a la pumpellyita y a la actinolita. **b:** Texturas que sugieren que la pumpellyita y la actinolita se encuentran en equilibrio (vena MG-13'v2). **c:** Pumpellyita ampliamente alterada a vermiculita (MG-13'v2).

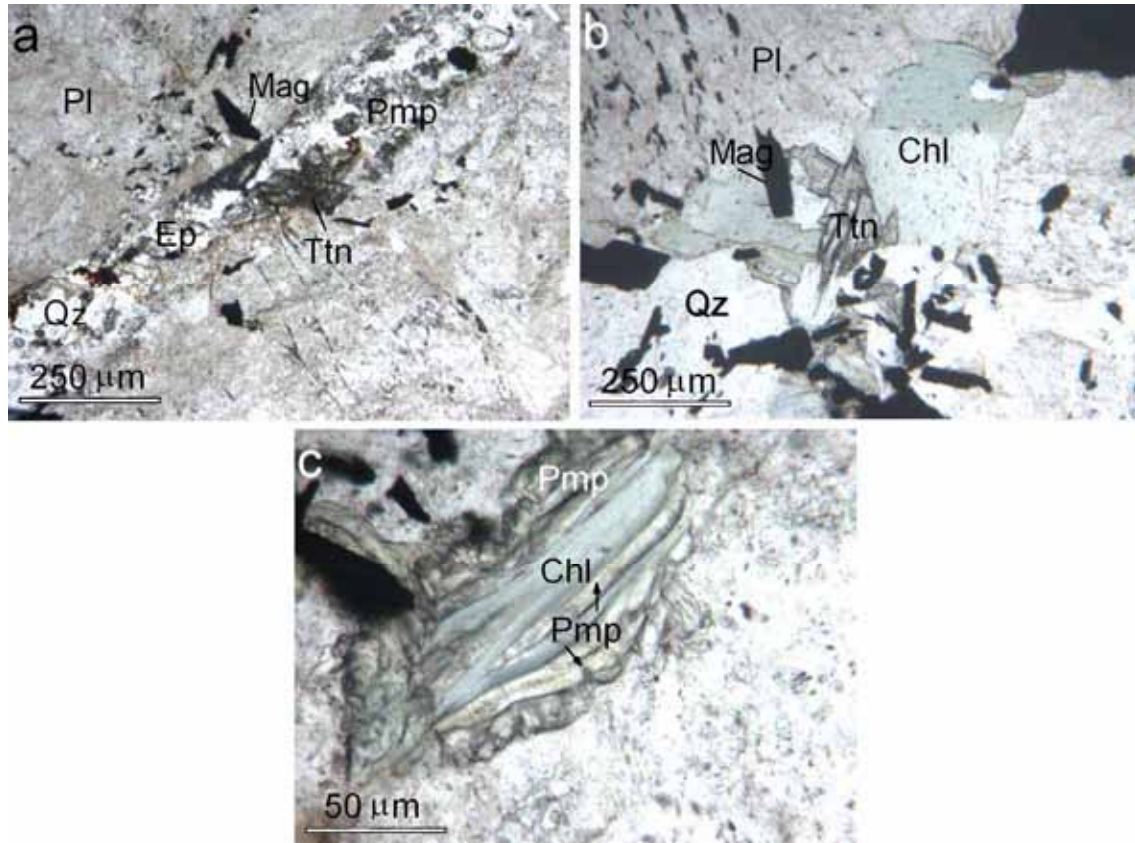


Figura 4.3.6. Imágenes petrográficas de las venas de tipo-2 (RMG-13Fv; sin analizador). **a:** Silicatos de Ca (epidota y pumpellyita) relleno una delgada venilla en plagioclasa. **b:** Venilla rellena de cuarzo, clorita, titanita y magnetita. **c:** Pequeños cristales fibrosos de pumpellyita, creciendo de manera perpendicular a los planos basales de la clorita.

Las venas de tipo-3 son también poco frecuentes y están formadas por cuarzo, en cuyo interior cristales de cianita, relativamente grandes, rellenan venillas milimétricas oblicuas a los límites de las venas. No se han encontrado venillas rellenas de cianita en las venas tipo 1 y 2 y las relaciones entre las paragénesis de pumpellyita y de cianita son inciertas. La cianita aparece como cristales prismáticos muy deformados y como granos de menor tamaño no orientados alrededor de los prismas (Fig. 4.3.7.a). La cianita contiene abundantes inclusiones de apatito. En algunas áreas, la mica blanca parece haber crecido en equilibrio con la cianita, mostrando límites rectos entre las dos fases y ausencia de signos de reacción (Ms1 en la Fig. 4.3.7.b). No obstante, la mayor parte de la mica blanca sustituye a la cianita (Ms2 en la Fig. 4.3.7.b-c) o está presente como cristales de grano fino intercrecidos con clorita en los límites de cianita-cuarzo (Ms3 en las figs. 4.3.7.a y d). El cloritoide es escaso y aparece como pequeños prismas, difícilmente distinguibles de la clorita mediante microscopía óptica (Fig. 4.3.7.b). El SEM lo ha identificado de manera inequívoca, estando en aparente equilibrio con la cianita y con la primera generación de mica blanca, Ms1 (Fig. 4.3.7.b).

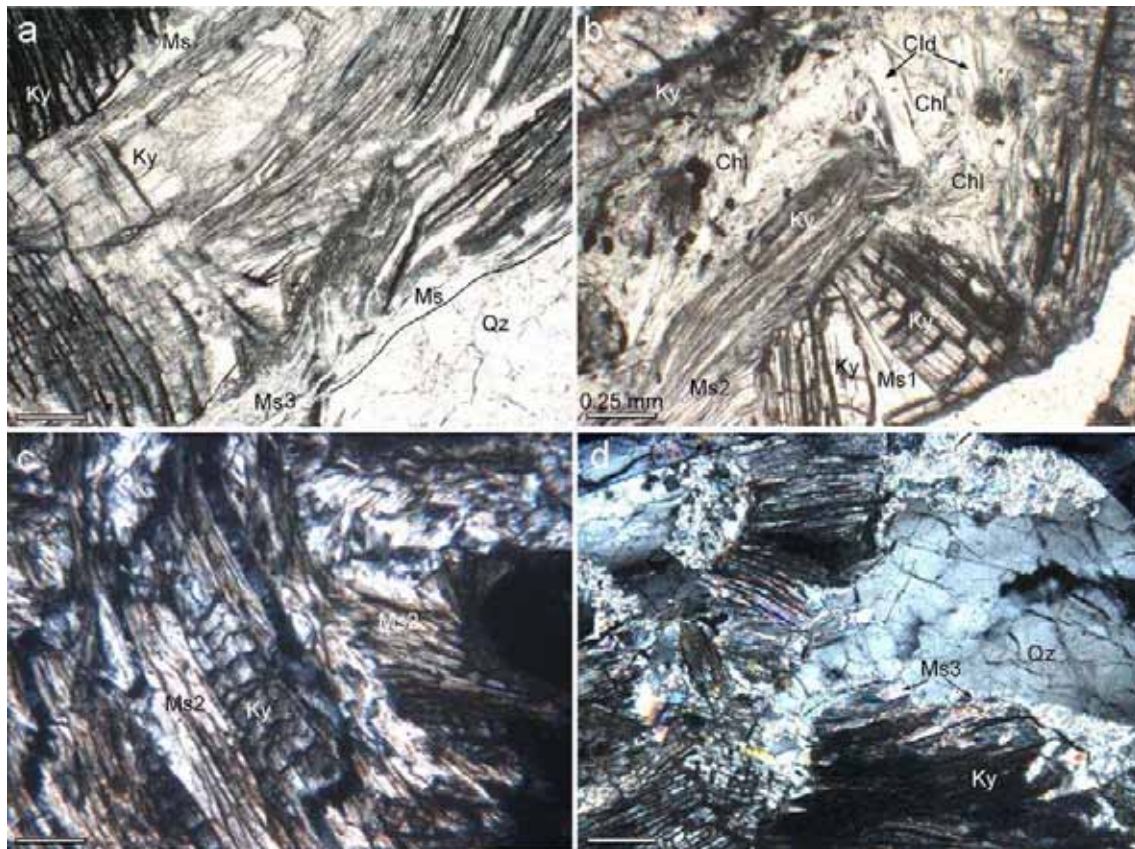


Figura 4.3.7. Venas de tipo-3. **a:** Prisma de cianita muy deformado y granos de cianita de menor tamaño no orientados rellenando una venilla en la vena de cuarzo RMG-13Av (luz polarizada plana). **b:** Asociación de cianita + moscovita (Ms1) + cloritoide. La mica tardía (Ms2) sustituye a la cianita y la clorita sustituye a la cianita y al cloritoide (luz polarizada plana). **c:** Mica blanca (Ms2) reemplazando a la cianita (con analizador). **d:** Moscovita de grano fino (Ms3) formada en los límites de cianita-cuarzo (con analizador). La barra de escala es común para todas las imágenes.

Los análisis de roca total se recogen en la Tabla 4.3.2. Las diferencias entre las filitas con y sin pumpellyita se reflejan principalmente en los contenidos relativos de Al_2O_3 (ligeramente superiores en filitas típicas sin pumpellyita), de $\text{MgO}+\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (inferiores en filitas con pumpellyita) y de CaO (notablemente superiores en filitas con pumpellyita). La diferencia entre las filitas y las venas encajantes consiste, en el caso de las venas de tipo-1, en un notable enriquecimiento en CaO y una disminución en K_2O y Al_2O_3 en las venas. En cambio, en las venas de tipo-2, los contenidos de Al_2O_3 y Na_2O son altos, reflejando la presencia importante de plagioclasa. Las venas con cianita solo muestran el enriquecimiento previsible en el contenido relativo de Al_2O_3 con respecto a la filita encajante.

Tabla 4.3.2. Análisis de los elementos mayores de roca total de venas y filitas encajantes. **En negrita:** Filitas sin pumpellyita (Phy1); *En cursiva:* Filitas con pumpellyita (Phy2); (v1): Venas ricas en cuarzo (venas de tipo-1); (v2): Venas ricas en plagioclasa (venas de tipo-2); (v3): Venas con cianita (venas de tipo-3). #Mg = MgO/(MgO + FeO); #Fe³⁺ = Fe₂O₃/(Fe₂O₃ + Al₂O₃). % ox.: % peso de óxido. ppm: partes por millón.

% peso de óxido	MG-14 Phy1	MG-14v (v1)	MG-13 Phy1	MG-13v1 (v1)	MG-13v2 (v1)	<i>RMG-13Df</i> <i>Phy2</i>	RMG-13Fv (v2)	RMG-13Af Phy1	RMG-13Av (v3)
SiO ₂	55.25	54.30	60.75	52.36	55.72	50.48	66.60	50.40	60.68
Al ₂ O ₃	20.97	14.95	20.11	16.10	15.18	23.31	17.50	26.85	34.32
Fe ₂ O ₃	4.52	5.56	5.59	11.06	9.67	5.00	2.83	8.59	0.77
FeO	3.76	7.65	1.68	2.30	1.41	2.52	2.31	1.53	0.14
MnO	0.01	0.32	0.04	0.32	0.51	0.15	0.02	0.03	0.01
MgO	2.01	4.51	1.83	2.01	1.53	1.22	0.27	1.21	0.26
CaO	1.02	6.07	1.14	10.68	11.25	7.39	3.57	1.00	0.41
Na ₂ O	1.04	0.00	1.14	0.28	0.20	1.03	4.93	1.35	0.15
K ₂ O	6.24	1.50	3.29	0.56	0.84	3.34	0.34	3.82	1.44
TiO ₂	0.96	0.48	0.95	0.70	0.81	1.02	0.52	1.30	0.01
P ₂ O ₅	0.07	0.15	0.11	0.17	0.15	0.10	0.14	0.26	0.02
Zr (ppm)	208.35	153.87	211.80	163.70	130.20	168.50	95.50	264.30	6.40
LOI (% peso)	3.56	3.49	3.48	2.58	2.54	3.62	0.73	3.40	1.26
Total	99.41	98.98	100.11	99.12	99.81	99.18	99.76	99.74	99.47
Al ₂ O ₃ (% ox)	64.96	38.59	66.26	38.20	38.88	59.10	66.09	68.53	95.60
Fe ₂ O ₃ +FeO+MgO	31.88	45.74	29.98	36.47	32.30	22.16	20.43	28.92	3.26
CaO	3.16	15.67	3.76	25.34	28.82	18.74	13.48	2.55	1.14
#Mg	0.35	0.37	0.52	0.47	0.52	0.33	0.10	0.44	0.65
#Fe ³⁺	0.18	0.27	0.22	0.41	0.39	0.18	0.14	0.24	0.02

b) Composición química de los minerales

A continuación, se presenta por separado la composición química de las diferentes fases minerales de las venas sinfoliares con pumpellyita (venas tipo-1 y -2), así como la de las filitas encajantes. Para finalizar, se describe la composición química de las diferentes fases minerales de la vena sinfoliar con cianita (venta tipo-3) y de su filita encajante.

- Epidota

En la Tabla 4.3.3 se presentan valores medios correspondientes a los análisis de epidota en las venas y en la filita RMG-13D. Aunque todas las composiciones son ricas en Fe, este disminuye hacia el núcleo en granos de epidota zonados. Esta observación contrasta con descripciones previas de epidota zonada en rocas básicas de bajo grado, donde el núcleo rico en Fe está rodeado generalmente de un borde rico en zoisita, el cual se atribuye a una *T* creciente (Bird *et al.*, 1988; Beiersdorfer y Day, 1995). La zonación observada en este caso parece haber sido controlada más bien por factores químicos, como la *f*(O₂). No se ha observado zonación en la epidota de las venas de tipo-2 y de las filitas. La variación en la composición de la epidota se muestra en un diagrama AFM (Fig. 4.3.8).

Tabla 4.3.3. Valores promedio obtenidos a partir de EDX y EMPA en epidotas de las venas y filita. Las fórmulas estructurales se han normalizado a 12.5 átomos de oxígeno. Los datos químicos de las epidotas en las muestras MG-14', RMG-13Df y RMG-13Fv se han obtenido por EDX y los de las muestras MG-13'v1 (borde y núcleo) y MG-13'v2 se han obtenido en la EMPA. \bar{x} : media aritmética o promedio. σ : desviación estándar. Σ : suma. Y y W son posiciones octaédricas. #Al: $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$. Los símbolos matemáticos empleados en esta tabla se utilizarán en el resto de tablas de esta sección.

	Venas de tipo-1								Vena tipo-2		Filita con Pmp	
	MG-13'v1		MG-13'v1		MG-13'v2		MG-14'		RMG-13Fv		RMG-13Df	
	Borde		Núcleo									
	\bar{x} (20)	σ	\bar{x} (18)	σ	\bar{x} (15)	σ	\bar{x} (14)	σ	\bar{x} (8)	σ	\bar{x} (10)	σ
SiO ₂	37.41	0.25	37.87	0.27	38.26	0.25	37.54	3.59	36.67	2.28	36.38	4.75
TiO ₂	0.04	0.02	0.04	0.03	0.06	0.03	0.00	0.03	0.14	0.08	0.67	0.33
Al ₂ O ₃	22.26	0.96	25.78	0.69	25.75	0.29	25.39	2.47	23.76	1.34	24.13	1.15
Fe ₂ O ₃	14.95	1.22	10.46	0.92	9.98	0.35	10.54	0.60	11.32	0.43	11.01	1.85
Mn ₂ O ₃	0.44	0.16	0.41	0.15	0.31	0.03	0.06	0.06	0.25	0.11	0.78	0.18
MgO	0.01	0.01	0.04	0.02	0.12	0.03	0.00	0.00	0.10	0.05	0.11	0.05
CaO	22.95	0.29	23.31	0.53	24.54	0.28	24.49	1.43	25.99	1.06	25.20	1.48
Na ₂ O	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.14	0.10	0.14	0.16
K ₂ O	0.00	0.00	0.03	0.09	0.00	0.01	0.00	0.00	0.05	0.05	0.10	0.15
Total	97.99	0.46	98.05	0.69	99.02	0.43	98.02	7.82	98.36	4.25	98.65	3.23
Si (<i>apfu</i>)	3.00	0.03	2.99	0.01	3.00	0.02	2.93	0.05	2.94	0.10	2.97	0.14
Al	2.11	0.08	2.39	0.05	2.35	0.06	2.36	0.02	2.27	0.08	2.33	0.24
Fe ³⁺	0.87	0.08	0.59	0.06	0.60	0.06	0.70	0.15	0.68	0.08	0.61	0.15
ΣY	2.98	0.01	2.99	0.02	2.95	0.08	3.06	0.06	2.95	0.12	2.94	0.03
Fe ²⁺	0.03	0.02	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.03
Mn	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.02
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
Ca	1.97	0.02	1.97	0.04	2.03	0.05	2.05	0.08	2.16	0.18	2.21	0.26
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02
K	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03
ΣW	2.03	0.04	2.03	0.01	0.10	0.10	2.05	0.04	2.19	0.10	2.29	0.16
#Al	71	2.45	80	1.65	80	1.45	77	2.08	77	1.68	79	1.96

- Pumpellyita

La calidad de los resultados analíticos de la pumpellyita que se muestran en la Tabla 4.3.4 es difícil de determinar debido al tamaño de los granos de pumpellyita y a las posibles variaciones en el número de hidroxilos e iones trivalentes. Aunque se han excluido los análisis llevados a cabo en la muestra MG-13'v1 (claramente contaminados por cuarzo o filosilicatos adyacentes), se observa un ligero exceso de Si o una ligera falta de Ca cuando la fórmula se calcula a partir de 16 cationes y 24.5 átomos de oxígeno (según Coombs *et al.*, 1976; Cortesogno *et al.*, 1984; Springer *et al.* 1992). No obstante, los análisis EDX se encuentran dentro del intervalo $93,8 \pm 2,0$ %, considerado aceptable por Schiffman y Day (1999). Las relaciones texturales y la presencia de K₂O en algunos análisis sugieren contaminación por moscovita en las composiciones de pumpellyita obtenidas en la filita (Tabla 4.3.4, análisis 12-14).

Los datos obtenidos (Tabla 4.3.4) representados en el diagrama AFM (Fig. 4.3.8) indican claramente la presencia de dos poblaciones de pumpellyita. La pumpellyita procedente

de las muestras con actinolita (por ejemplo, la muestra MG-13v1) es rica en Fe y en equilibrio con la epidota rica en Fe. La pumpellyita de las venas o de los microdominios sin actinolita y de las filitas muestra, en cambio, mayores contenidos en Al. La composición de la primera población es típica de la pumpellyita de bajo grado descrita en las facies de zeolitas y de prehnita-pumpellyita (Coombs *et al.*, 1976; y referencias incluidas en este artículo) y contrasta con la pumpellyita descrita en otros ambientes relacionados con la subducción (Nishimura *et al.*, 2000; Potel *et al.*, 2002; Krenn *et al.*, 2004). En el diagrama ACF (Fig. 4.3.9), las epidotas y pumpellyitas se disponen de manera casi alineada entre la zoisita y la julgoldita, tal y como han observado previamente otros autores.

Tabla 4.3.4. Datos EMPA (análisis de MG-13'v1 and MG-13'v2) y EDX (análisis del 9 al 14) de pumpellyitas de las venas y de la filita. Los análisis 5 y 6 se realizaron en microdominios sin actinolita y el análisis 7 en un microdominio con actinolita. Las fórmulas estructurales están normalizadas a 16 cationes. % ox: % en peso de óxidos.

	Venas												Filita				
	MG-13'v1 (Vena de tipo-1)						MG-13'v2 (Vena de tipo-1)						RMG13-Fv (v tipo-2)				
	1	2	3	4	\bar{x} (26)	σ	5	6	7	\bar{x} (15)	σ	9	10	11	12	13	14
SiO ₂ (%ox)	37.52	37.57	37.46	37.33	37.92	1.89	38.27	38.13	38.14	38.30	0.55	35.25	35.65	35.80	37.84	37.24	38.21
Al ₂ O ₃	20.78	21.54	21.46	21.29	21.33	1.50	24.50	24.76	21.22	23.70	1.71	23.49	24.49	24.42	25.10	24.70	25.17
TiO ₂	0.00	0.19	0.12	0.06	0.12	0.06	0.41	0.27	0.20	0.29	0.19	0.00	0.04	0.04	0.04	0.03	0.07
Cr ₂ O ₃	0.00	0.08	0.09	0.00	0.05	0.05	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.00	0.01	0.03	0.00	0.08
FeO	9.42	8.78	8.33	8.65	9.04	0.47	4.34	4.09	8.42	5.48	2.26	4.46	3.42	3.92	3.03	2.48	3.49
MnO	0.19	0.24	0.34	0.23	0.27	0.07	0.38	0.31	0.33	0.27	0.06	0.40	0.41	0.42	0.25	0.26	0.14
MgO	2.59	2.13	3.73	3.16	3.28	1.14	3.21	3.02	3.97	3.29	0.74	2.07	2.35	2.54	2.90	3.26	3.13
CaO	23.43	23.43	21.27	21.65	22.27	1.78	24.09	23.25	21.72	22.38	1.57	23.60	24.92	24.66	23.57	25.82	22.71
Na ₂ O	0.04	0.07	0.04	0.13	0.07	0.08	0.00	0.03	0.00	0.12	0.15	0.12	0.10	0.00	0.00	0.17	0.18
K ₂ O	0.01	0.00	0.04	0.05	0.02	0.03	0.13	0.33	0.10	0.13	0.31	0.00	0.00	0.00	0.79	0.11	0.95
Total	93.98	94.05	92.87	92.55	94.31	4.57	95.35	94.20	94.11	94.00	0.73	89.38	91.38	91.81	93.57	94.03	94.12
Si <i>apfu</i>	6.06	6.06	6.07	6.09	6.07	0.07	6.04	6.07	6.20	6.14	0.09	5.90	5.81	5.81	6.00	5.86	6.02
Al	3.95	4.00	4.10	4.09	4.02	0.01	4.56	4.65	4.07	4.47	0.29	4.63	4.71	4.69	4.70	4.58	4.68
Ti	0.00	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.05	0.03	0.02	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ³⁺	0.96	0.80	0.78	0.68	0.86	0.04	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.61	0.69	0.68	0.40	0.32	0.46
Fe ²⁺	0.31	0.39	0.35	0.50	0.35	0.08	0.56	0.53	1.11	0.72	0.30	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.05	0.04	0.04	0.04	0.01	0.06	0.06	0.06	0.04	0.04	0.02
Mg	0.62	0.51	0.90	0.77	0.79	0.28	0.76	0.72	0.96	0.79	0.18	0.51	0.57	0.61	0.68	0.76	0.74
Ca	4.05	4.05	3.70	3.78	3.82	0.24	4.08	3.97	3.78	3.84	0.26	4.23	4.36	4.29	4.00	4.36	3.84
Na	0.01	0.02	0.01	0.04	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.03	0.00	0.00	0.06	0.06
K	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.03	0.07	0.02	0.03	0.06	0.00	0.00	0.00	0.16	0.02	0.20

- Actinolita

La composición química de la actinolita obtenida en la EMPA es muy uniforme (Tabla 4.3.5, análisis del 1 al 6). La composición de la actinolita representada en el diagrama ACM (Fig. 4.3.9) varía principalmente en paralelo a una línea constante de Ca, reflejando el intercambio dominante de Tschermak y, en menor medida, el vector Ca (Fe + Mg)⁻¹. Según Brown (1977), las bajas concentraciones de Na₂O y, por lo tanto, las bajas concentraciones de ^BNa y Al, sugieren unas condiciones de formación de muy baja *P* y *T*.

Tabla 4.3.5. Datos químicos de EMPA de la actinolita de las muestras MG-13'v1 y MG-13'v2. Las fórmulas estructurales están normalizadas a 23 átomos de oxígeno por fórmula unidad según las recomendaciones de Schumacher (1997). $\#Mg = {}^{CB}Mg / ({}^{CB}Mg + {}^CFe^{2+} + {}^BFe^{2+})$.

		1	2	3	4	5	6	\bar{x} (15)	σ
	SiO ₂	52.62	52.77	53.10	53.86	54.34	53.77	53.41	0.62
	TiO ₂	0.15	0.16	0.13	0.13	0.09	0.10	0.13	0.03
	Al ₂ O ₃	4.51	3.07	3.06	2.73	3.06	2.74	3.20	0.61
	Cr ₂ O ₃	0.05	0.00	0.00	0.02	0.05	0.00	0.02	0.02
	FeO	9.79	9.59	9.15	9.45	7.96	8.86	9.13	0.60
	MnO	1.01	1.00	1.12	1.06	0.98	1.20	1.06	0.08
	MgO	16.57	16.89	17.09	17.51	17.93	17.25	17.21	0.44
	CaO	12.21	12.32	12.24	12.24	12.47	12.34	12.30	0.09
	Na ₂ O	0.34	0.23	0.25	0.18	0.29	0.25	0.26	0.05
	K ₂ O	0.14	0.11	0.08	0.10	0.12	0.08	0.10	0.02
	Total	97.43	96.18	96.28	97.32	97.37	96.61	96.86	0.52
T	Si <i>apfu</i>	7.50	7.62	7.65	7.67	7.69	7.70	7.64	0.07
	Al ^{IV}	0.50	0.38	0.36	0.33	0.31	0.30	0.36	0.07
C	Al ^{VI}	0.26	0.14	0.17	0.13	0.20	0.17	0.18	0.04
	Ti	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
	Fe ³⁺	0.16	0.15	0.13	0.12	0.09	0.10	0.12	0.03
	Cr	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
	Mg	3.52	3.64	3.67	3.72	3.78	3.69	3.67	0.08
	Fe ²⁺	1.00	1.01	0.97	0.99	0.86	0.96	0.97	0.05
	Mn	0.04	0.05	0.05	0.02	0.06	0.08	0.05	0.02
	Li	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
B	Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Fe ²⁺	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01
	Mn	0.09	0.08	0.09	0.11	0.06	0.07	0.08	0.02
	Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Ca	1.86	1.89	1.88	1.85	1.89	1.89	1.88	0.02
	Li	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Na	0.05	0.03	0.03	0.03	0.05	0.04	0.04	0.01
A	Ca	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01
	Na	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.01
	K	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00
	Σ cat.	15.08	15.07	15.06	15.06	15.05	15.05	15.06	0.01
	^B Na	0.05	0.03	0.03	0.03	0.05	0.04	0.04	0.01
	#Mg	77.79	78.28	79.04	78.71	81.55	79.27	79.11	1.20

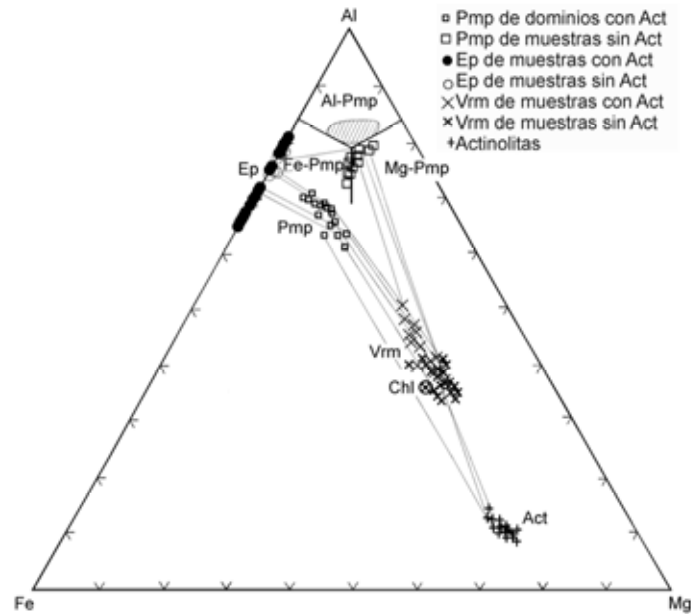


Figura 4.3.8. Composiciones de la epidota, pumpellyita, clorita, vermiculita y actinolita en el diagrama AFM (proporciones atómicas), donde Fe = Fe total. También se ha incluido el esquema de clasificación de Passaglia y Gottardi (1973) y el campo (área rayada) de la pumpellyita descritos en otros contextos relacionados con la subducción (Nishimura *et al.*, 2000; Potel *et al.*, 2002; Krenn *et al.*, 2004).

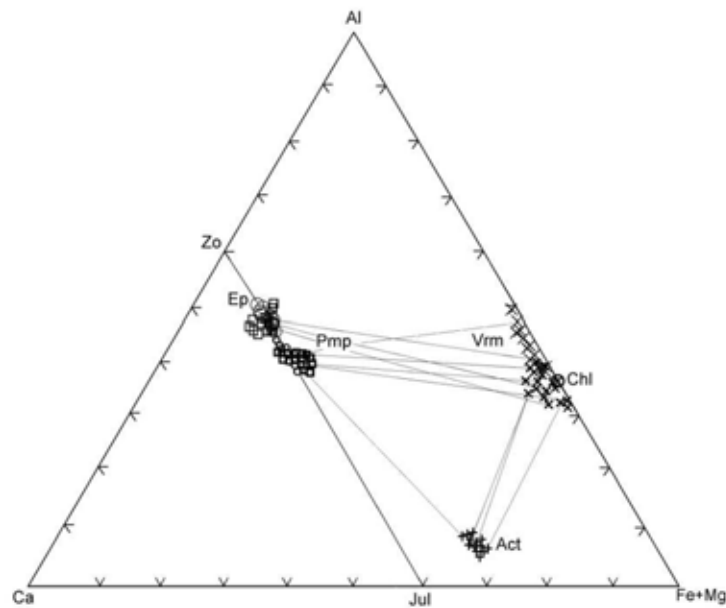


Figura 4.3.9. Composiciones de la epidota, pumpellyita, clorita, vermiculita y actinolita en un diagrama ACF (proporciones atómicas). Se han incluido algunas composiciones correspondientes a miembros extremos para su comparación. Zo: zoisita. Jul: julgoldita. Símbolos como en la Figura 4.3.8.

- Filosilicatos dioctaédricos

Los filosilicatos dioctaédricos en las filitas sin pumpellyita (MG-14 y MG-13) incluyen mica blanca (moscovita \pm paragonita \pm micas intermedias) y cantidades subordinadas de

pirofilita. En cambio, solo se identificó moscovita en filitas con pumpellyita (RMG-13Df) y venas. En las venas con cianita se encuentran presentes otros tipos de mica, tal y como se describe más abajo.

Los difractogramas de rayos X de algunas filitas (MG-13, MG-14) indican la presencia de moscovita, mica blanca intermedia y paragonita. Los datos seleccionados de EDX indican que la moscovita (Tabla 4.3.6, análisis 1-5) presenta una importante sustitución de Na por K, mientras que la paragonita contiene cantidades importantes de Ca (Tabla 4.3.6, análisis 8 y 9). Además, se han identificado micas blancas con composiciones intermedias (Tabla 4.3.6, análisis 6-7). De acuerdo con los datos de HR-TEM presentados en la sección 4.1, donde no se han observado intercrecimientos submicroscópicos de varios tipos de mica, los análisis confirman la presencia de moscovitas, paragonitas y de micas intermedias sodo-potásicas y sodo-cálcicas. De acuerdo con la significativa sustitución hacia la paragonita, el contenido de Si en la moscovita es relativamente bajo: 3.05 a 3.10 *apfu* cuando las fórmulas se calculan asumiendo todo el Fe como Fe^{2+} (Tabla 4.3.6). Sin embargo, el exceso de ocupación octaédrica sugiere que la mayor parte del Fe debe de ser Fe^{3+} , llevando así a un contenido de Si algo más bajo Si (3.02-3.07 *apfu*). Por otra parte, las dos sustituciones paralelas (Al^{IV} por Si^{IV} y Ca por Na) conducen a composiciones de paragonita con una concentración muy baja de Si (2.71-2.80 *apfu*) y a una sustitución muy limitada hacia la fengita.

La moscovita de venas con pumpellyita aparece como láminas muy finas, íntimamente intercrecidas con epidota o pumpellyita (Fig. 4.3.4.c). Como consecuencia, la mayoría de los análisis están contaminados, mostrando altas concentraciones de Fe+Mg y ocupaciones octaédricas por encima de 2.00 *apfu*.

Tabla 4.3.6. Fórmulas estructurales de micas blancas de filitas y venas, normalizadas a $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ a partir de datos seleccionados de EDX. **En negrita:** Filitas sin pumpellyita. *En cursiva:* Filita con pumpellyita.

Filitas	Venas tipo-1													
MG-13	MG-14			<i>RMG-13Df</i>		MG-14		MG-13	MG-14	MG-13'v1		MG-13'v2		MG-14'
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Ms	Ms	Ms	Ms	Ms	Na-K	Na-Ca	Pg	Pg	Ms	Ms	Ms	Ms	Ms	
Si	3.05	3.07	3.10	3.14	3.18	3.01	2.85	2.80	2.71	3.17	3.08	3.13	3.16	3.22
Al ^{IV}	0.95	0.93	0.90	0.86	0.82	0.99	1.15	1.20	1.29	0.83	0.92	0.87	0.84	0.78
Al ^{VI}	1.85	1.81	1.83	1.77	1.80	1.89	1.97	2.00	1.98	1.83	1.89	1.74	1.81	1.79
Ti	0.00	0.02	0.00	0.02	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02	0.01	0.00
Fe	0.14	0.16	0.15	0.16	0.17	0.07	0.04	0.04	0.03	0.12	0.10	0.20	0.15	0.15
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
Mg	0.06	0.07	0.08	0.10	0.11	0.04	0.04	0.00	0.02	0.08	0.03	0.07	0.09	0.09
Σ Oct.	2.04	2.06	2.05	2.06	2.09	2.03	2.07	2.04	2.03	2.05	2.05	2.03	2.05	2.04
Ca	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.09	0.19	0.14	0.24	0.01	0.01	0.01	0.05	0.00
Na	0.24	0.19	0.16	0.15	0.08	0.47	0.55	0.79	0.72	0.02	0.05	0.12	0.10	0.13
K	0.78	0.77	0.82	0.75	0.77	0.45	0.07	0.06	0.06	0.83	0.82	0.72	0.72	0.78
Σ Int.	1.02	0.97	0.98	0.92	0.87	1.00	0.82	0.99	1.01	0.86	0.88	0.84	0.86	0.90

- Filosilicatos trioctaédricos

La clorita verde claro de grano fino es abundante en las filitas sin pumpellyita. Análisis seleccionados de EDX (Tabla 4.3.7, análisis 1-5) muestran variaciones en la composición que afectan principalmente a la concentración de Si (2.64-2.77 *apfu*), lo que sugiere que el crecimiento de la clorita puede haber tenido lugar a una *T* variable. Sin embargo, la clorita muestra más bien valores de #Mg homogéneos (0.75-0.78), característicos del clinocloro.

La clorita presente en las venas de tipo-2 (Tabla 4.3.7, análisis 6) se caracteriza por un contenido homogéneo de Si (~ 2.75 *apfu*) y valores de #Mg de aproximadamente 0.65. Las venas de tipo-1 no contienen clorita, pero sí vermiculita. Los datos de EDX (Tabla 4.3.7, análisis 7-15) revelan variaciones químicas más amplias que aquellas observadas en las fases asociadas. La vermiculita de los microdominios ricos en moscovita muestra un enriquecimiento notable de Al en comparación con la vermiculita de los microdominios con actinolita (Fig. 4.3.8 y Fig. 4.3.9), aunque los valores de Mg/(Mg+Fe) son más bien uniformes (0.71-0.76; Tabla 4.3.7). El catión dominante de la interlámina es el Ca, pero el exceso de ocupación octaédrica en algunos análisis sugiere que una parte del Mg también ocupa la interlámina.

Tabla 4.3.7. Fórmulas estructurales de cloritas y vermiculitas normalizadas a 14 y 11 oxígenos respectivamente. #Mg = Mg/(Mg+Fe).

	Filitas					Venas									
	Filitas sin Pmp					Venas tipo-2			Venas tipo-1						
	MG-13	MG-14	MG-13	MG-14	MG-14	RMG-13Fv									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	Chl	Chl	Chl	Chl	Chl	Chl	Vrm	Vrm	Vrm	Vrm	Vrm	Vrm	Vrm	Vrm	Vrm
Si	2.64	2.65	2.70	2.71	2.77	2.76	2.96	3.14	3.05	3.17	2.85	3.16	3.22	3.10	3.21
Al ^{IV}	1.36	1.35	1.30	1.29	1.23	1.24	1.04	0.86	0.95	0.83	1.15	0.84	0.78	0.90	0.79
Al ^{VI}	1.37	1.40	1.42	1.49	1.56	1.38	0.64	0.48	0.37	0.44	0.42	0.47	0.70	0.40	0.62
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
Fe ²⁺	1.02	1.07	1.12	0.98	1.04	1.66	0.61	0.62	0.64	0.73	0.68	0.58	0.65	0.75	0.52
Mn	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.06	0.04	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02
Mg	3.57	3.48	3.38	3.41	3.18	2.80	1.76	1.87	2.10	1.84	2.09	1.81	1.47	1.80	1.64
Σ Oct.	5.99	5.98	5.94	5.90	5.81	5.90	3.06	2.99	3.15	3.04	3.22	2.88	2.84	2.98	2.82
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.10	0.16	0.06	0.11	0.12	0.25	0.17	0.22	0.21
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.03	0.07	0.05	0.12	0.06	0.02	0.09	0.02	0.04	0.06
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.04	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.05
Σ Int.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.05	0.18	0.22	0.22	0.19	0.16	0.35	0.20	0.28	0.32
#Mg	0.78	0.76	0.75	0.78	0.75	0.63	0.74	0.75	0.77	0.72	0.75	0.76	0.73	0.71	0.76

- Composición química de las fases minerales en venas con cianita

Las micas blancas de venas con cianita muestran alguna variación química. La primera generación de mica blanca, que creció en equilibrio con la cianita (Fig. 4.3.7.b, Ms1), es predominantemente potásica y muestra un contenido uniforme de Si, < 3.11 *apfu* (Tabla 4.3.8, análisis 1). Los granos de mayor tamaño de la mica blanca que sustituyen a la cianita (Fig. 4.3.6.c, Ms2) parecen estar formados por intercrecimientos irregulares de mica blanca potásica

y Na-Ca. Los paquetes ricos en K muestran una concentración de Si de aproximadamente 3.04 *apfu* (Tabla 4.3.8, análisis 2); los paquetes ricos en (Na+Ca) se caracterizan por fórmulas con composiciones intermedias de paragonita-margarita (Tabla 4.3.8, análisis 3). La mica de grano fino observada en los límites entre los granos de cianita-cuarzo (Fig. 4.3.7.d, Ms3) sistemáticamente da análisis contaminados por clorita.

En relación a las cloritas, solo se ha encontrado clinocloro con valores uniformes de $Mg/(Fe+Mg)$ de aproximadamente 0.74 (Tabla 4.3.8, análisis 4 y 5). Esto contrasta con las descripciones previas de la clorita de venas con cianita, donde la cookeita parece ser frecuente (Bouybaouène, 1993).

Las fórmulas de cloritoide, calculadas a partir de 8 cationes y con un hierro férrico estimado de 4-(Al+Ti), revelan valores de $Mg/(Fe+Mg)$ de aproximadamente 0.25 (Tabla 4.3.8, análisis 6).

Tabla 4.3.8. Datos de EDX para los minerales de las venas con cianita (RMG-13Av).

	1	2	3	4	5	6	7
	Ms1	Ms2	Pg/Mrg	Chl	Chl	Cld	Ky
Si <i>apfu</i>	3.10	3.04	2.48	2.79	2.72	1.97	0.97
Al ^{IV}	0.90	0.96	1.52	1.21	1.28	0.03	0.03
Al ^{VI}	1.79	1.87	1.94	1.42	1.39	3.93	2.03
Ti	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Fe ³⁺						0.05	0.01
Fe ²⁺	0.16	0.11	0.05	1.20	1.16	1.29	
Mn	0.01	0.00	0.00	0.08	0.05	0.07	0.00
Mg	0.07	0.06	0.02	3.13	3.32	0.50	0.01
Σ Oct.	2.05	2.04	2.02	5.83	5.92		2.05
Ca	0.01	0.02	0.50	0.03	0.01	0.04	0.00
Na	0.15	0.18	0.43	0.05	0.00	0.04	0.00
K	0.81	0.80	0.09	0.01	0.01	0.06	0.00
Σ Int.	0.97	1.00	1.01	0.09	0.02		

4.3.4. Discusión

Sistemáticamente se ha considerado que tanto las paragénesis de las venas sinfoliares del área estudiada como las de formaciones similares de la zona Bética se formaron durante el primer episodio alpino de alta presión/baja temperatura (Azañón y Goffé, 1997; Bouybaouène *et al.*, 1995; Michard *et al.*, 1997). Las paragénesis primarias se transformaron durante la exhumación, aunque la asociación inicial se puede reconocer de manera general. En este caso, las venas estudiadas no muestran signos texturales de una asociación previa y las paragénesis con pumpellyita parecen ser primarias. Se observa un intercrecimiento de la epidota y de la pumpellyita con la moscovita, paralelo a S1 (Fig. 4.3.3), lo que sugiere también un crecimiento progrado. Por lo tanto, se asume que los elementos que forman la vena proceden de las rocas de caja.

La modificación más destacada del proceso de segregación que condujo a la génesis de las paragénesis con pumpellyita fue el enriquecimiento en Ca y Fe (MG-13'v1 y v2 y MG-14') o en Ca y Na (RMG-13Fv) de la vena, relacionado con las filitas encajantes sin pumpellyita (Tabla 4.3.2). Este proceso puede relacionarse con la degradación de silicatos de Na y Ca de baja temperatura y debió ocurrir a una T de < 350 °C, que es el límite de T superior de la facies de pumpellyita-actinolita (Schiffman y Day, 1999). En cambio, la segregación de las venas con cianita solo implicó un enriquecimiento de las venas de Si y Al (Tabla 4.3.2). Este proceso debió de tener lugar a una mayor T y, probablemente, como resultado de la degradación de la pirofilita, tal y como se discute más abajo.

a) Estimaciones de P - T a partir de asociaciones minerales en filitas sin pumpellyita

La asociación mineral de la mayoría de las filitas consiste en cuarzo, albita, feldespato potásico, moscovita, micas blancas intermedias y paragonita poco frecuente, clorita y algo de pirofilita, la cual es una asociación muy frecuente en rocas pelíticas ricas en Al del Triásico de las Unidades Intermedias entre los complejos Maláguide y Alpujárride en la zona céntrica y occidental de la Cordillera Bética (Ruiz Cruz *et al.*, 2005; 2006). No obstante, aunque la presencia local de pirofilita indica una T de ~ 200 °C, no permite el cálculo de la P .

Se puede realizar una valoración indirecta de la P y de la T a partir de las propiedades cristaloquímicas de la clorita y de la moscovita (ver Merriman y Peacor, 1999). El valor del KI de la moscovita de las filitas oscila, a lo largo de la Unidad de Beni Mezala, entre 0.22 y 0.31 $\Delta^2\theta$ (valor medio = 0.24 $\Delta^2\theta$) (Tabla 4.1.2). Teniendo en cuenta que los valores más altos no son válidos debido a que se trata de muestras con paragonita, la mayoría de los valores de KI indican condiciones epizonales.

Los granos de clorita analizados a escala de SEM muestran una concentración variable de Si, lo que sugiere que la clorita creció bajo condiciones de T variables, aunque no hay evidencias texturales de dos generaciones de clorita. La aplicación de los geotermómetros de Hillier y Velde (1991) y Vidal y Parra (2000) indican un intervalo de T de 280 °C a 350-400 °C. Se han usado estos dos valores juntos con la concentración máxima de Si determinada en la mica blanca de las filitas (Tabla 4.3.6; barómetro gráfico de Massonne y Schreyer, 1987), para estimar las posibles condiciones de P - T (Fig. 4.3.10.a, línea A-B). La P máxima estimada es ~ 2 kbar, aunque se debe considerar la posibilidad de un reequilibrio de la composición de la mica durante la exhumación. Además, la presencia local de paragonita ha influido probablemente en la concentración de celadonita en la mica blanca, llevando así a estimaciones más bajas de la presión.

b) Estimaciones de P - T a partir de asociaciones minerales en venas y filitas con pumpellyita

A escala de venas individuales, las asociaciones minerales incluyen actinolita, pumpellyita, epidota, moscovita y vermiculita (venas de tipo-1) o pumpellyita, epidota,

moscovita, vermiculita y clorita (venas de tipo-2), además de cuarzo, plagioclasa, titanita, apatito y magnetita. Las texturas a escala milimétrica observadas mediante microscopía óptica sugieren que estas fases, a excepción de la vermiculita, se encuentran en equilibrio, mientras que esto no es tan evidente si se observan las muestras a escala de SEM. De hecho, si definimos las asociaciones minerales solo donde los minerales se encuentran en contacto mutuo (como en Springer *et al.*, 1992), las dos asociaciones principales se pueden diferenciar mediante microscopía óptica y SEM: 1) pumpellyita-actinolita-epidota, típica de las venas de tipo-1 (Fig. 4.3.4.b; Fig. 4.3.5.a-b); y 2) moscovita-pumpellyita-epidota, más frecuente en filitas y venas de tipo-2 (Tabla 4.3.1).

Aunque la posición precisa de las condiciones P - T correspondientes a las facies prehnita-pumpellyita y pumpellyita-actinolita dependen de numerosos factores, se ha usado la gráfica propuesta por Frey *et al.* (1991) y modificada por Robinson y Bevins (1999) para obtener una primera estimación de las condiciones de P - T (Fig. 4.3.10.b). Las zonas correspondientes a las distintas asociaciones deben considerarse con cautela ya que el gráfico se diseñó para rocas básicas con clorita y paragénesis sin moscovita. El trazado de las isopletras de Si de Massone y Schreyer (1987) en el diagrama de la Figura 4.3.10.b sugiere que la P es ~ 4 kbar, correspondiéndose con la concentración máxima de Si en mica blanca potásica (3.22 *apfu*; Tabla 4.3.6, análisis 14. Punto C en la Fig. 4.3.10.b). La evidencia textural en relación a la formación de pumpellyita a partir de clorita rica en Si sugiere, además, que la formación de pumpellyita tuvo lugar en condiciones de baja P - T (200-250 °C y < 2 kbar) en coherencia con los datos de Schiffman y Day (1999).

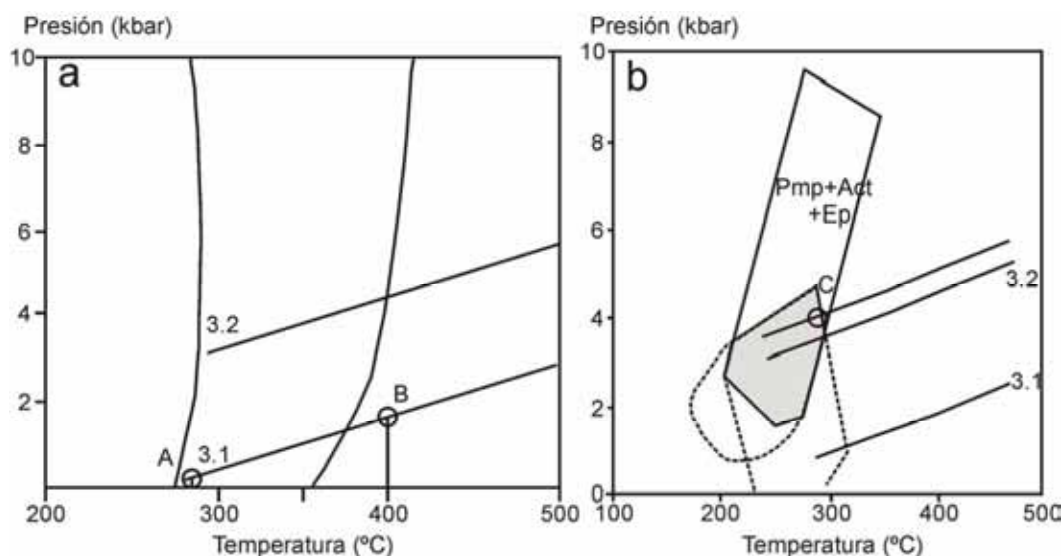
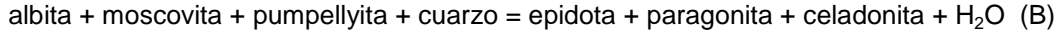


Figura 4.3.10. a: Diagrama P - T que muestra las condiciones aproximadas de metamorfismo de las filitas sin pumpellyita (línea A-B), calculadas a partir de las temperaturas estimadas de las composiciones de clorita (líneas verticales) y a la posición de las isopletras de Si tomada de Massone y Schreyer (1987). b: Diagrama P - T que muestra las áreas correspondientes a las facies de pumpellyita-actinolita y prehnita (línea rayada) según Robinson y Bevins (1999). También se ha marcado la posición de las isopletras de Si correspondientes a Si = 3.10 y 3.20 *apfu*. El punto C se corresponde con la P máxima deducida a partir de la composición de la moscovita.

Se ha usado THERMOCALC para calcular de manera tentativa las condiciones P - T de formación de la paragénesis con pumpellyita, usando las composiciones minerales que se muestran en la Tabla 4.3.9. Existen dos reacciones principales que definen todas las microestructuras observadas en estos tipos de dominios:



Ambas reacciones producen agua y epidota y consumen cuarzo, pumpellyita y plagioclasa.

Las reacciones A y B se cruzan en el espacio P - T a 235 ± 21 °C y 1.7 ± 0.6 kbar (Fig. 4.3.11). La reacción A es típica de la formación de actinolita en las venas de tipo-1. La formación de epidota en las venas de tipo-2 y las filitas se puede explicar mediante la reacción B.

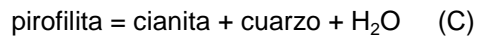
Tabla 4.3.9. Datos químicos correspondientes a distintos minerales usados en las estimaciones P - T con THERMOCALC.

% ox	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
Vena de tipo-1 (MG-13'v1)											
Pl	63.91	0.02	22.68	0.13	0.33	0.00	0.02	2.14	8.50	1.48	99.21
Ep	37.05	0.03	20.91	0.00	17.28	0.18	0.00	22.80	0.04	0.01	97.06
Act	52.62	0.15	4.51	0.05	9.79	1.01	16.57	12.21	0.34	0.14	97.43
Pmp	37.52	0.00	20.78	0.00	9.42	0.19	2.59	23.43	0.04	0.01	93.98
Ms	46.89	0.00	36.49	0.00	2.59	0.00	0.59	0.00	1.89	9.36	98.15
Vena de tipo-2 (RMG-13Fv) y filita (RMG-13Df)											
Pl	63.34	0.02	23.70	0.13	0.33	0.00	0.02	3.23	7.37	1.48	99.58
Pmp	35.65	0.04	24.49	0.00	3.42	0.41	2.35	24.92	0.10	0.00	91.38
Ep	36.38	0.67	24.13	0.14	11.01	0.78	0.11	24.20	0.14	0.10	98.65
Chl	27.50	0.00	22.11	0.00	19.78	0.70	18.72	0.10	0.17	0.00	89.08
Ms	46.70	0.31	34.39	0.00	3.31	0.00	0.77	0.24	1.38	8.56	95.66
Vena de tipo-3 (RMG-13Av)											
Ky	35.47	0.07	63.10	0.00	0.51	0.00	0.15	0.05	0.00	0.00	99.36
Cld	24.07	0.07	41.09	0.20	19.55	1.08	4.09	0.49	0.23	0.59	91.45
Chl	27.31	0.00	23.99	0.00	12.57	0.36	24.79	0.00	0.00	0.00	89.02
Ms	45.01	0.00	35.47	0.00	2.03	0.00	0.59	0.28	1.37	9.26	94.01
Pg/Mrg	37.54	0.24	44.27	0.00	0.98	0.02	0.17	7.00	3.33	1.04	94.60

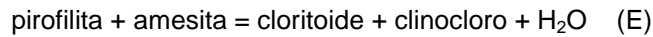
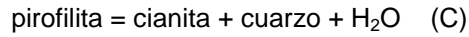
c) Estimaciones de P - T a partir de asociaciones minerales en venas con cianita

A diferencia de los datos previos relativos a las áreas de la Bética y del Rif (Bouybaouène *et al.*, 1995; Azañón y Goffé, 1997; Michard *et al.*, 1997), la asociación observada en las venas con cianita no contiene carfolita. Existen pocas fases en equilibrio como para calcular de manera inequívoca las condiciones de P - T pero, en ausencia de carfolita, tanto la cianita como el cloritoide se formaron probablemente a partir de la

degradación de la pirofilita y de la clorita de las pizarras encajantes (Frey y Wieland, 1975; Theye *et al.*, 1992), a través de las siguientes reacciones:



o



Aunque la pirofilita es metaestable en el segundo equilibrio (D), es un mineral petrogenético común en toda la secuencia de Federico. Ambas series de reacciones definen un limitado intervalo de T ($386 \pm 20^\circ\text{C}$) y un mayor intervalo de P debido a las pronunciadas pendientes que describen desde 4.3 ± 1.6 a 5.1 ± 2.0 kbar (Fig. 4.3.11).

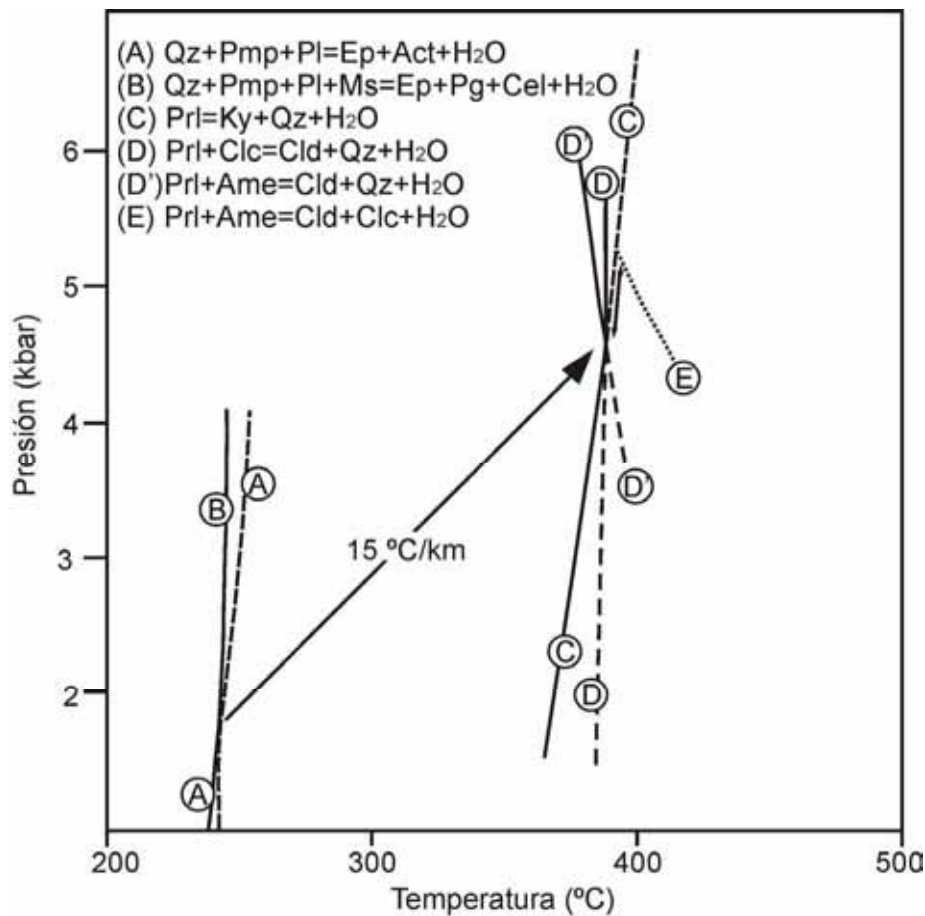


Figura 4.3.11. Diagrama esquemático de P - T que muestra las condiciones metamórficas calculadas en las paragénesis con pumpellyita y con cianita a través de las reacciones A y B para las venas de tipo-1 y las venas de tipo-2 y filitas, y a través de las reacciones C, D y D' o C y E para las muestras con cianita.

- d) Relaciones entre las composiciones de roca total, composiciones minerales y paragénesis minerales

La pumpellyita y la epidota muestran notables variaciones composicionales (Fig. 4.3.8). Puesto que las asociaciones minerales con pumpellyita solo se han identificado en una zona limitada de la Unidad de Beni Mezala-1, la presencia de asociaciones minerales diferentes y variaciones químicas de la epidota y de la pumpellyita no deben de estar relacionadas con cambios en el grado metamórfico. La posible influencia de la composición de roca total sobre las notables variaciones composicionales de la pumpellyita y actinolita se ha analizado en función de las variaciones de $Mg/(Mg+Fe^{2+})$ y $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Al)$ en estas fases y en las rocas (Fig. 4.3.12). Se observa una correlación nula en el diagrama de $Mg/(Mg+Fe^{2+})$ entre las composiciones de roca total y las de pumpellyita (Fig. 4.3.12.a). El valor de X_{Mg} en la pumpellyita aumenta notablemente de 0.56 en muestras o microdominios con actinolita a ~ 1.00 en muestras sin actinolita (RMG-13Df y RMG-13Fv). Tal y como han observado otros autores (por ejemplo, Bevins y Merriman, 1988), la actinolita solo se encuentra presente en aquellas muestras con los mayores valores de $MgO/(MgO+FeO)$.

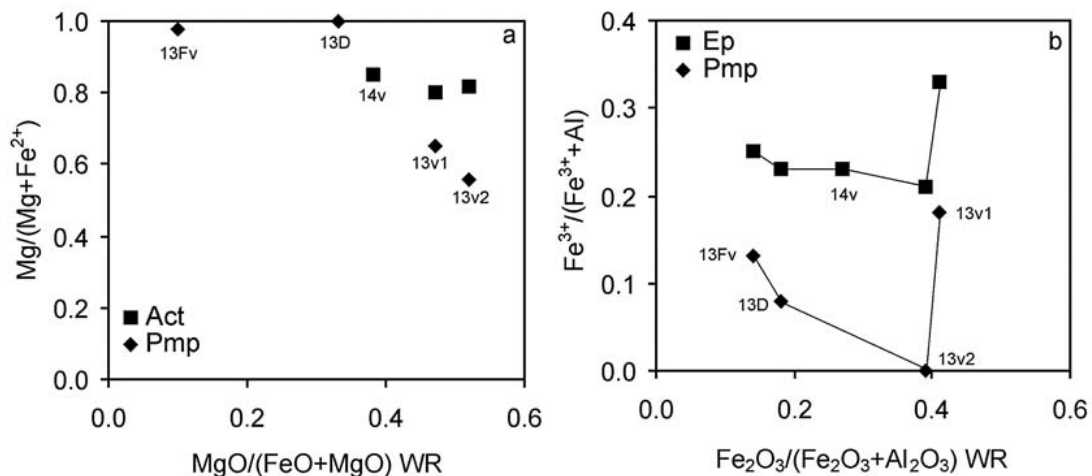


Figura 4.3.12. a: Correlación entre $MgO/(MgO+FeO)$ en roca total (WR) y el promedio de $Mg/(Mg+Fe^{2+})$ (proporciones atómicas) en la pumpellyita y la actinolita. **b:** Correlación entre $Fe_2O_3/(Fe_2O_3+Al_2O_3)$ en WR y el promedio $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Al)$ (proporciones atómicas) en la epidota y la pumpellyita. En la muestra MG-13'v2, la actinolita es escasa y la mayoría de los análisis de pumpellyita y de epidota se realizaron en microdominios sin actinolita.

También se observa una correlación pobre en los valores de $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Al)$ (Fig. 4.3.12.b) entre las composiciones de roca total y las de epidota ($X_{Fe^{3+}}$ en el intervalo 0.21-0.33) y pumpellyita ($X_{Fe^{3+}}$ en el intervalo 0.00-0.18). Estos intervalos composicionales son similares a los descritos por Lucchetti *et al.* (1990) en asociaciones de metabasaltos con alta varianza. Sin embargo, cabe señalar que $X_{Fe^{3+}}$ es ligeramente inferior en la epidota y la pumpellyita, encontrándose entre 0.21-0.25 y 0.00-0.13, respectivamente, excepto en la muestra MG-13'v1. No obstante, la pumpellyita y la epidota muestran una variación en paralelo clara que sugiere

que la concentración de Fe^{3+} en la pumpellyita y la epidota está controlada por diferentes composiciones dentro de los microdominios.

Debido a que todas las muestras con pumpellyita contienen la asociación cuarzo + plagioclasa + titanita + epidota, la proyección que se ha usado para determinar el equilibrio es la de la epidota (Springer *et al.*, 1992) (Fig. 4.3.13). Aunque esta proyección se ha aplicado principalmente en rocas metabásicas, también se ha extendido su uso a las metapelitas (por ejemplo, Potel *et al.*, 2002). Sin embargo, los resultados se han visto limitados por la ausencia o la escasez de clorita. Una diferencia importante entre las rocas con pumpellyita y las filitas encajantes sin pumpellyita es la naturaleza de los filosilicatos trioctaédricos. Así, mientras las filitas contienen clorita, la fase presente en las rocas con pumpellyita es la vermiculita, a excepción de la muestra RMG-13Fv, donde coexisten ambas fases. Aunque se ha descrito esmectita e interestratificados clorita-esmectita bajo condiciones de grado bajo (facies de zeolitas) (por ejemplo, en Aguirre *et al.*, 2000; Robinson *et al.*, 2004), la presencia de vermiculita no se ha descrito previamente en las asociaciones que contienen epidota-actinolita. Sin embargo, la presencia de clorita en las filitas encajantes y de vermiculita en las venas indica que ambas fases deben de ser estables bajo condiciones de P - T similares.

Para evitar una excesiva complejidad, en la Figura 4.3.13 solo se han incluido datos representativos. Tal y como se ha descrito anteriormente, la composición de la actinolita es muy homogénea en las venas, con valores de $\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{FeO})$ alrededor de 0.80, mientras que la composición de la pumpellyita varía considerablemente. La pumpellyita posee una composición relativamente homogénea en las muestras (MG-13'v1) o en los microdominios (MG-13'v2) con actinolita, con $\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{FeO})$ que oscila entre 0.48 y 0.58. La pumpellyita de los microdominios sin actinolita en rocas con actinolita (MG-13v2) muestra un enriquecimiento de Mg, con $\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{FeO})$ que va desde 0.60 a 0.67, lo que es más evidente en muestras sin actinolita, con $\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{FeO})$ en el intervalo 0.96-1.00. El aumento de $\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{FeO})$ en la pumpellyita también va acompañado de un aumento de AF^* , de ~53 a ~84. Considerando la evidencia de que el equilibrio solo se alcanzó a escala local, las líneas de conexión pumpellyita-actinolita y pumpellyita-clorita indican un mayor grado de consistencia interna, tal y como también se observa en los diagramas AFM y ACF (Figs. 4.3.8 y 4.3.9).

e) La importancia de la asociación pumpellyita-actinolita en las Unidades de Federico

Existe un amplio consenso en que un evento metamórfico de alta presión-baja temperatura afectó a amplias áreas del Complejo Alpujárride en la Cordillera Bética. Según Azañón y Goffé (1997), las condiciones de P - T se incrementaron desde 7 kbar y 300-350 °C hasta 12 kbar y 450-480 °C (cerca de la geoterma de 15 °C/km) en el Complejo Alpujárride (Fig. 1 de Azañón y Goffé, 1997). Según Bouybaouène (1993) y Bouybaouène *et al.* (1995), las condiciones metamórficas deducidas en la zona del Rif oscilan entre 1-2 kbar y 300 °C en la

unidad superior de Federico (Tizgarín), a las facies de eclogita (20 kbar, 550 °C) en la unidad más profunda de Federico (Beni Mezala-1).

Las estimaciones aquí presentadas de las condiciones máximas de P - T a partir de las asociaciones en venas con cianita quedan lejos de aquellas deducidas para la Unidad de Beni Mezala-1, las cuales se basan en la presencia de paragénesis con carfolita y talco, no identificada, sin embargo, en la parte más septentrional del antiforme de Beni Mezala. Por ejemplo, los valores de X_{Mg} en el cloritoide de venas con cianita (valor medio = 0.25) son significativamente inferiores al valor medio que caracteriza a la Unidad de Beni Mezala-1 (0.46; Bouybaouène, 1993). Las paragénesis con pumpellyita se formaron probablemente en el inicio del evento de alta presión y se han preservado mayoritariamente en las venas, donde estas paragénesis se vieron menos afectadas por reacciones posteriores. El gradiente geotérmico definido por las paragénesis con pumpellyita y cianita es de unos 15 °C/km, similar al intervalo encontrado en otras áreas de la Cordillera Bético-Rifeña.

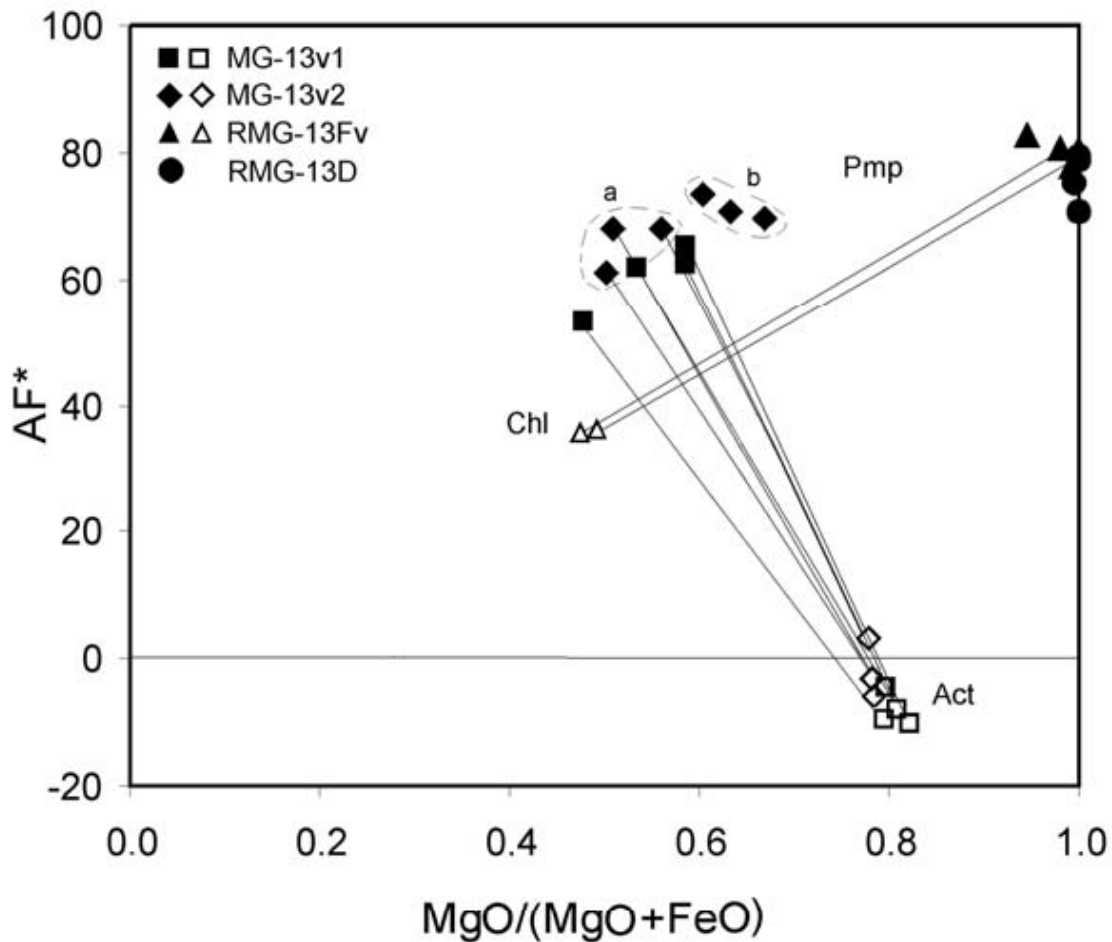


Figura 4.3.13. Proyección de la epidota a partir de datos representativos de las muestras estudiadas. $AF^* = 100 \cdot \frac{[(Al_2O_3 + Fe_2O_3) - (0.75CaO + Na_2O - 0.75Ti_2O)]}{[(Al_2O_3 + Fe_2O_3) - (0.75CaO + Na_2O - 0.75Ti_2O - FeO - MgO)]}$. **a:** Pumpellyita de los microdominios con actinolita de la muestra MG-13v2. **b:** Pumpellyita de los microdominios sin actinolita de la muestra MG-13v2.

4.3.5. Conclusiones

Las asociaciones con pumpellyita han sido identificadas por vez primera en las filitas y venas sinfoliares de la unidad más profunda de Federico (Rif septentrional). Se identificaron dos asociaciones principales en diferentes microdominios: 1) pumpellyita-actinolita-epidota y 2) pumpellyita-moscovita-epidota. La segunda asociación solo se identificó en filitas. Estas asociaciones ofrecen una oportunidad excelente de evaluar las condiciones metamórficas de P - T deducidas de las paragénesis presentes en la mayoría de rocas comunes sin pumpellyita. La sustitución máxima con respecto a la fengita en la mica de rocas con y sin pumpellyita sugiere presiones relativamente bajas (~ 3 kbar) para las asociaciones con pumpellyita de las venas y para las filitas encajantes, lo que concuerda con los cálculos de THERMOCALC. No obstante, las condiciones máximas de P - T en esta zona fueron probablemente $T = 386 \pm 20$ °C y $P = 5.1 \pm 2.0$ kbar, tal y como se deduce de las asociaciones con cianita. Tanto las asociaciones con pumpellyita como con cianita definen un gradiente geotérmico de aproximadamente 15 °C/km, similar al que se encontró en otras zonas de la Cordillera Bético-Rifeña. La pumpellyita formada bajo condiciones de baja P - T se consumió en gran medida durante el incremento de las condiciones metamórficas, produciendo o epidota o anfíbol.

Aunque ya se ha descrito previamente la pumpellyita en rocas metapelíticas, la presencia de pumpellyita + moscovita define una asociación especial que requiere la disponibilidad simultánea de Ca y K, es decir, una composición química de roca total poco frecuente en secuencias pelíticas. Existen diferencias químicas sistemáticas en la pumpellyita y la epidota, las cuales son más ricas en Fe en los microdominios con actinolita y más ricas en Al en los microdominios y rocas sin actinolita. Puesto que las asociaciones con pumpellyita aparecen en una zona restringida de la Unidad de Beni Mezala-1, difícilmente se pueden relacionar las diferentes asociaciones minerales y las diferencias en las composiciones químicas de los minerales con las diferencias en las condiciones físicas del metamorfismo, tal y como generalmente se observa. Como el equilibrio parece alcanzarse solo a escala de microdominios, parece evidente que la composición de las distintas fases depende de la composición química de los mismos y de factores cinéticos.

*Sección 4.4. Cambios estructurales y químicos de la sudoita
producidos por deformación*



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

4.4. Cambios estructurales y químicos de la sudoita producidos por deformación

4.4.1. Introducción

Las venas de cuarzo, carbonato o plagioclasa identificadas en materiales metamórficos se consideran, normalmente, que son el resultado de procesos de diferenciación o segregación metamórfica, tal y como los definió Kretz (1994). Generalmente, los minerales encontrados en una vena también son constituyentes de las rocas metamórficas encajantes y la composición química de las fases minerales de las venas y las de las rocas encajantes suele ser similar en la mayoría de los casos (Kretz, 1994). Según lo dicho, la suposición general es que los elementos que forman las venas deben de derivar de las rocas circundantes.

Las venas de cuarzo muy deformadas son frecuentes en las metapelitas del Permo-Triásico de los complejos de la Zona Interna de la Cordillera Bético-Rifeña. En la parte más septentrional de la ventana tectónica de Beni Mezala (Fig. 4.4.1), la mayoría de las venas contienen clorita trioctaédrica mientras que la sudoita solo se ha descrito en venas de la Unidad de Boquete de Anyera (Bouybaouène, 1993) y venas secantes a la foliación de las filitas más profundas de las unidades de Beni Mezala. Por otro lado, algunas venas contienen cantidades muy pequeñas de otras fases metamórficas, incluyendo asociaciones de silicatos de Ca (pumpellyita + actinolita + epidota) y cianita + cloritoide, tal y como ya se ha descrito e interpretado en la sección 4.3. No se han encontrado en la zona de estudio venas con carfolita, pero sí que se han descrito pseudomorfos de carfolita en otras áreas de la ventana tectónica de Beni Mezala (Bouybaouène, 1993; Bouybaouène *et al.*, 1995). Las venas se consideran que se formaron durante un metamorfismo progrado y la preservación de algunas de las fases metamórficas ha permitido una determinación precisa de las condiciones metamórficas alcanzadas, en especial de aquellas que caracterizan el evento alpino de alta presión/baja temperatura (HP-LT, por sus siglas en inglés) (por ejemplo, Goffé *et al.*, 1989; Azañón *et al.*, 1992; Bouybaouène, 1993; Azañón y Goffé, 1997; Vidal *et al.*, 1999; Janots *et al.*, 2006; Michard *et al.*, 2006).

La deformación que afecta a las venas de la Cordillera Bético-Rifeña se observa, por regla general, tanto a escala de campo como a escala de lámina delgada. La deformación plástica en algunos minerales formadores de rocas, como el cuarzo, los carbonatos o los feldespatos se ha estudiado extensamente (véase Kretz, 1994 y las referencias en él). Generalmente, la deformación plástica se ve favorecida, en la mayoría de estructuras, por la presencia de dislocaciones, que normalmente empiezan a migrar favoreciendo la formación de grupos de dislocaciones o poligonización. Conforme avanza el proceso de deformación van creciendo nuevos cristales sin dislocación a costa de los cristales deformados. En el caso

concreto de los filosilicatos, la deformación inducida por esfuerzo provoca principalmente deslizamientos basales, lo que está favorecido por la presencia de defectos planares y lineales y conduce a la formación de varios tipos de pliegues y clivajes, con o sin perturbaciones químicas (Bell y Wilson, 1981, 1986; Baronnet y Olives, 1983; Bell *et al.*, 1986; Amouric, 1987; Bons, 1988).

Los filosilicatos altamente deformados (principalmente micas y clorita) son frecuentes en materiales metamórficos y se pueden encontrar numerosos ejemplos de los cambios composicionales asociados a los procesos de disolución-precipitación causados por la deformación, los cuales pueden usarse para interpretar la historia metamórfica de las rocas. No obstante, aunque se han estudiado ampliamente los mecanismos de deformación en los filosilicatos en condiciones de laboratorio y en muestras naturales (por ejemplo, Vernon, 1977; Knipe, 1981; Bell y Wilson, 1981; Amouric, 1987; Christoffersen y Kronenberg, 1993; Mares y Kronenberg, 1993; Mariani *et al.*, 2006; Misra y Burg, 2012; Amiguet *et al.*, 2014), las modificaciones estructurales y químicas asociadas a las deformaciones naturales se han investigado en menor medida (por ejemplo, Olives *et al.*, 1983; Bons, 1988; Sánchez-Navas y Galindo-Zaldívar, 1993; Ooteman *et al.*, 2003; Jiménez-Millán *et al.*, 2007) y se han dedicado en la mayoría de los casos a la cloritización de la biotita. Aquí se presenta un ejemplo ilustrativo de las modificaciones estructurales y químicas asociadas a la deformación progresiva de la “clorita”. Con el término de “clorita”, de aquí en adelante, se hará referencia a las distintas fases filosilicatadas de color verde-pardo que aparecen en las segregaciones de cuarzo objeto de estudio, ya que la fase constituyente mayoritaria pertenece al grupo de la clorita. A medida que se presenten los resultados, la naturaleza de las distintas fases filosilicatadas verdes presentes en las venas ricas en cuarzo de la Zona Interna de la Cordillera del Rif irá quedando más clara.

4.4.2. Muestras

Las venas de cuarzo sinfoliares altamente deformadas aquí estudiadas se tomaron en los esquistos claros con talco del Permo-Triásico de la Unidad de Beni Mezala-1 (la unidad más profunda de Federico), cerca de Ceuta (Fig. 4.4.1).

Las áreas enriquecidas con “clorita” de las muestras se obtuvieron manualmente para su estudio inicial mediante XRD. A continuación, se estudiaron mediante microscopía petrográfica y SEM. La obtención de imágenes BSE en el SEM permitió la selección más precisa de las áreas analizadas posteriormente en el TEM. Concretamente, se seleccionaron varias áreas ricas en “clorita” con diferentes características texturales, tal y como se describe más abajo, para el estudio de TEM-AEM mediante preparaciones de aros de Cu adelgazados.

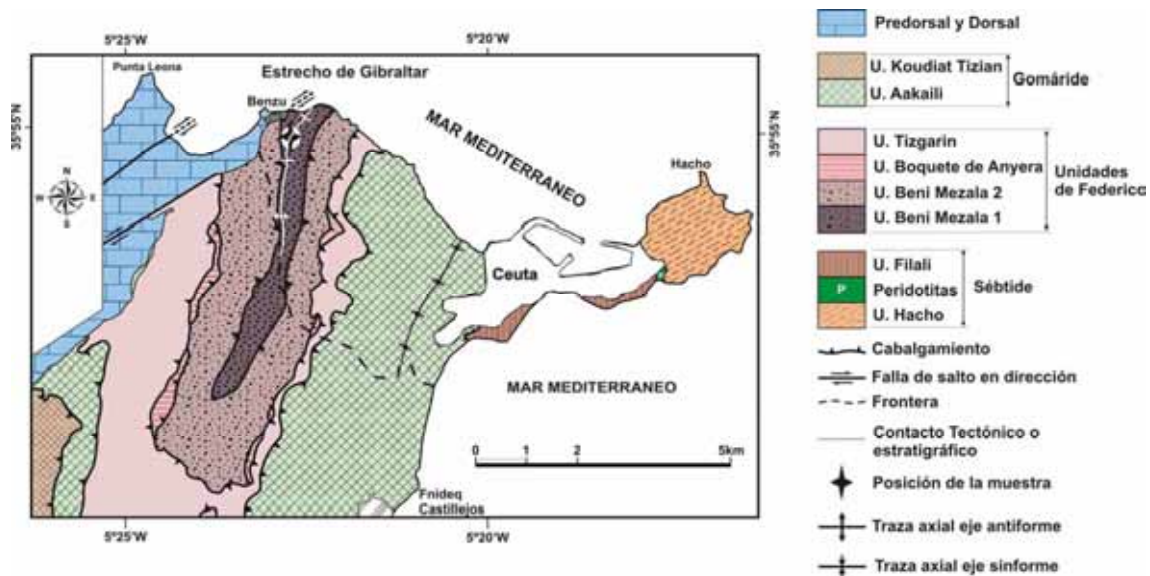


Figura 4.4.1. Mapa tectónico de la zona norte del Rif, modificado a partir de Kornprobst y Durand-Delga (1985) con la ubicación de las muestras descritas en esta sección (estrella).

4.4.3. Resultados

a) Petrografía

Las venas estudiadas, de hasta 10 cm de grosor, se encuentran encajadas en esquistos claros con talco (Fig. 4.4.2.a). Tal y como se indicó en la sección 4.1, estos esquistos claros constan de mica blanca, talco y, en menor medida, clorita, además de cuarzo, albita, feldespato potásico y rutilo. Además, se han identificado dos fases minerales retrógradas que parecen haber crecido durante una etapa compresiva, como son la vermiculita y un interestratificado de clorita-vermiculita (Fig. 4.4.2.b). En cambio, las venas solo están formadas por cuarzo y, además, un filosilicato verde no identificado en los esquistos encajantes durante el estudio petrográfico (sección 4.1). El filosilicato aparece contenido en el cuarzo y rellenando venas milimétricas que cortan las venas más grandes de cuarzo (Fig. 4.4.3.a). Estas venas aparecen ampliamente deformadas. Los cristales de cuarzo muestran extinción ondulante y es frecuente la recrystalización de cristales de cuarzo de menor tamaño (Fig. 4.4.3.a). El filosilicato verde, con una apariencia muy similar a la de la clorita, muestra variaciones en color, pleocroísmo y birrefringencia de unos granos a otros. La intensidad del color varía en paralelo con la intensidad del pleocroísmo y del color de interferencia y birrefringencia (< 0.01 a > 0.03). También hay diferencias desde el punto de vista textural provocadas, aparentemente, por niveles de deformación muy variables; algunos granos solo presentan una ligera deformación (Fig. 4.4.3.b), otros aparecen altamente deformados (Fig. 4.4.3.c-d) y los granos menores, los cuales poseen planos basales perpendiculares al esfuerzo compresivo, no están deformados (Fig. 4.4.3.c-d, U). Estas características texturales sugieren la presencia de dos poblaciones de filosilicatos verdes, una previa a la fase principal de deformación y otra, coetánea.

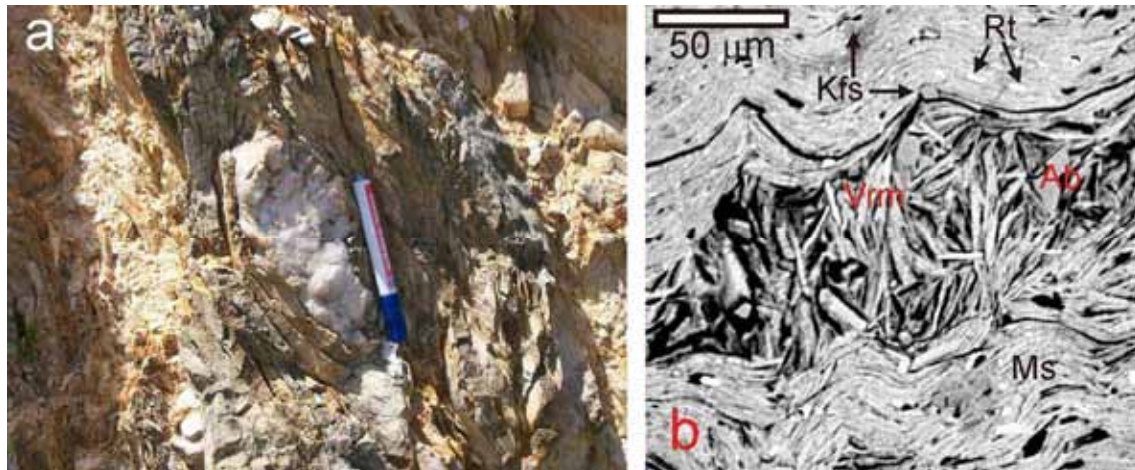


Figura 4.4.2. **a:** Imagen de campo de la vena de cuarzo en los esquistos claros. **b:** Imagen BSE que muestra texturas que caracterizan a las filitas con talco encajantes. Los agregados sin orientación de la vermiculita dominante (Vrm) y la albíta (Ab) parecen haber crecido durante el esfuerzo compresivo.

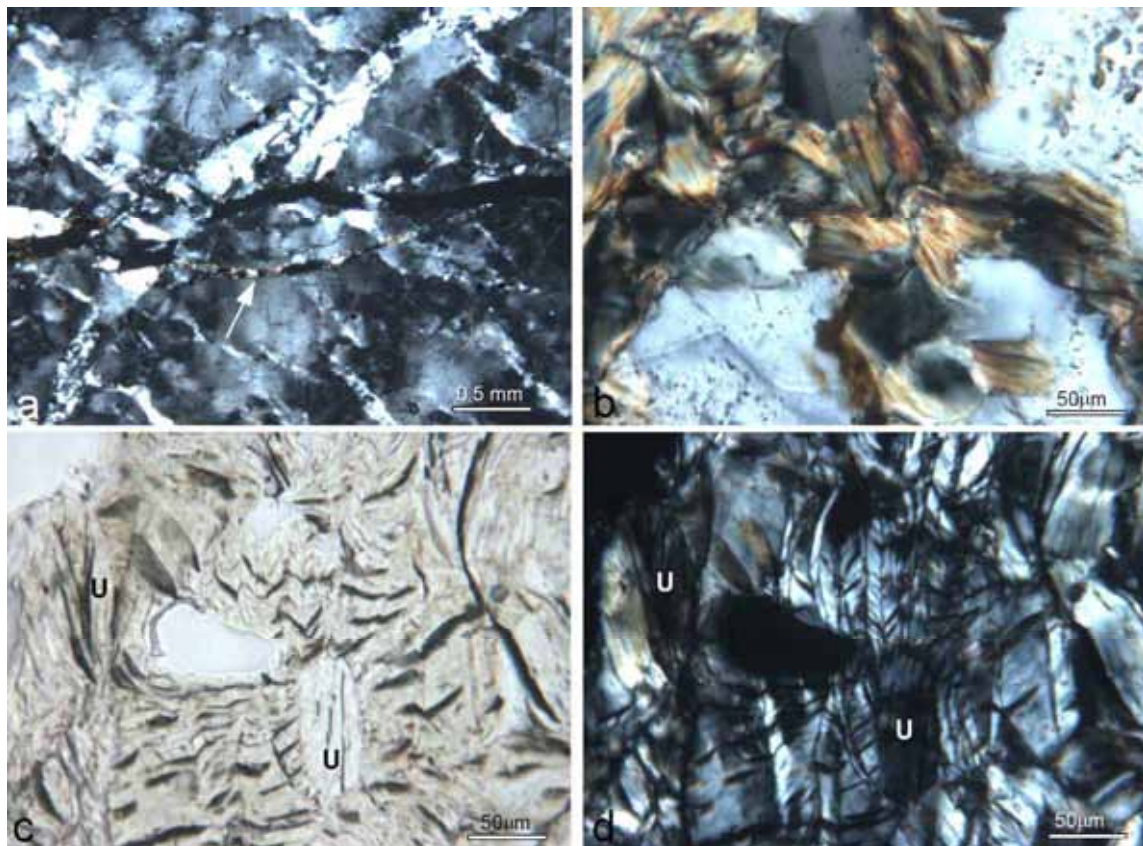


Figura 4.4.3. Imágenes al microscopio óptico que muestran las características de deformación en las venas. **a:** Cristales de cuarzo con extinción ondulante y recrystalización abundante. La flecha indica una venilla ocupada por el filosilicato verde. **b:** Agregados de cristales con apariencia fibrosa y con un color de interferencia variable (con analizador). **c** y **d:** Áreas con filosilicato verde altamente deformado y pleocróico (incolore-verde claro) y granos no deformados (U) con orientación perpendicular al esfuerzo compresivo (luz polarizada plana y cruzada, respectivamente).

b) Datos de XRD

Los difractogramas de rayos X de los agregados orientados a partir de muestras secadas al aire y solvatadas con etilenglicol son muy similares, mostrando reflexiones basales intensas típicas de clorita rica en Mg (Fig. 4.4.4.a-b), aunque la glicolación provocó un notable descenso y una ligera expansión de la primera reflexión basal. Además, los difractogramas muestran bandas amplias y muy débiles ubicadas entre las reflexiones más intensas. El calentamiento de las muestras provocó una división de las reflexiones basales, revelando la presencia de dos fases diferentes: clorita y una fase que se contrajo en cierto modo tras el tratamiento térmico. La última fase se interpreta como un interestratificado clorita-vermiculita, en el cual el componente de la vermiculita se contrajo de 14 Å a 10 Å tras el calentamiento (Fig. 4.4.4.c). Los interestratificados mostraron reflexiones más amplias que las de la clorita en el difractograma obtenido tras el calentamiento. La simulación del difractograma de clorita usando *WinStruct* (Krum, 1999) y los datos químicos mostrados más abajo, sugirió una composición tipo sudoita (Fig. 4.4.5.a), mientras que la simulación de la estructura interestratificada con *NEWMOD* (Reynolds, 1985) no fue concluyente debido a que se desconoce la intensidad de la reflexión de la estructura interestratificada, que se solapa con la de la clorita en los difractogramas de las muestras sin tratar y glicoladas. En función de la posición, la intensidad y la forma particular de las reflexiones impares, los difractogramas simulados sugieren la presencia de secuencias de clorita (0.67):vermiculita (0.33) dominante con $R = 1$ (Fig. 4.4.5.b). Se observaron dos reflexiones principales en los difractogramas obtenidos de polvos en la zona de las reflexiones 060 (Fig. 4.4.4.d): una reflexión intensa a 1.539 Å, correspondiente a la fase trioctaédrica y una segunda reflexión menos intensa a 1.506 Å, lo que indica la presencia de una fase di-trioctaédrica. Además, una débil reflexión en 1.489 Å sugirió la presencia, en menor medida, de caolinita. En función de estos datos, el término inicialmente acuñado como “clorita” es en realidad sudoita e interestratificado clorita:vermiculita y algo de caolinita.

c) Datos de SEM

Las imágenes de BSE muestran que las variaciones en el color y la birrefringencia se deben principalmente al grado variable de transformación de algunos granos de clorita a óxido férrico que afecta principalmente a las partes externas de los mismos (Fig. 4.4.6.a). En cambio, los granos inalterados, pero deformados de forma variable, muestran un aspecto más homogéneo, sugiriendo escasas diferencias composicionales (Fig. 4.4.6.b-d). Las estructuras generadas por la deformación incluyen *kinks* (Fig. 4.4.6.a), pliegues tipo *chevron* (Fig. 4.4.6.c) y fracturas (Fig. 4.4.6.d). Algunos otros granos más pequeños definen una esquistosidad incipiente o se hallan en fracturas de sellado, apareciendo ligeramente deformados (Fig. 4.4.6.b).

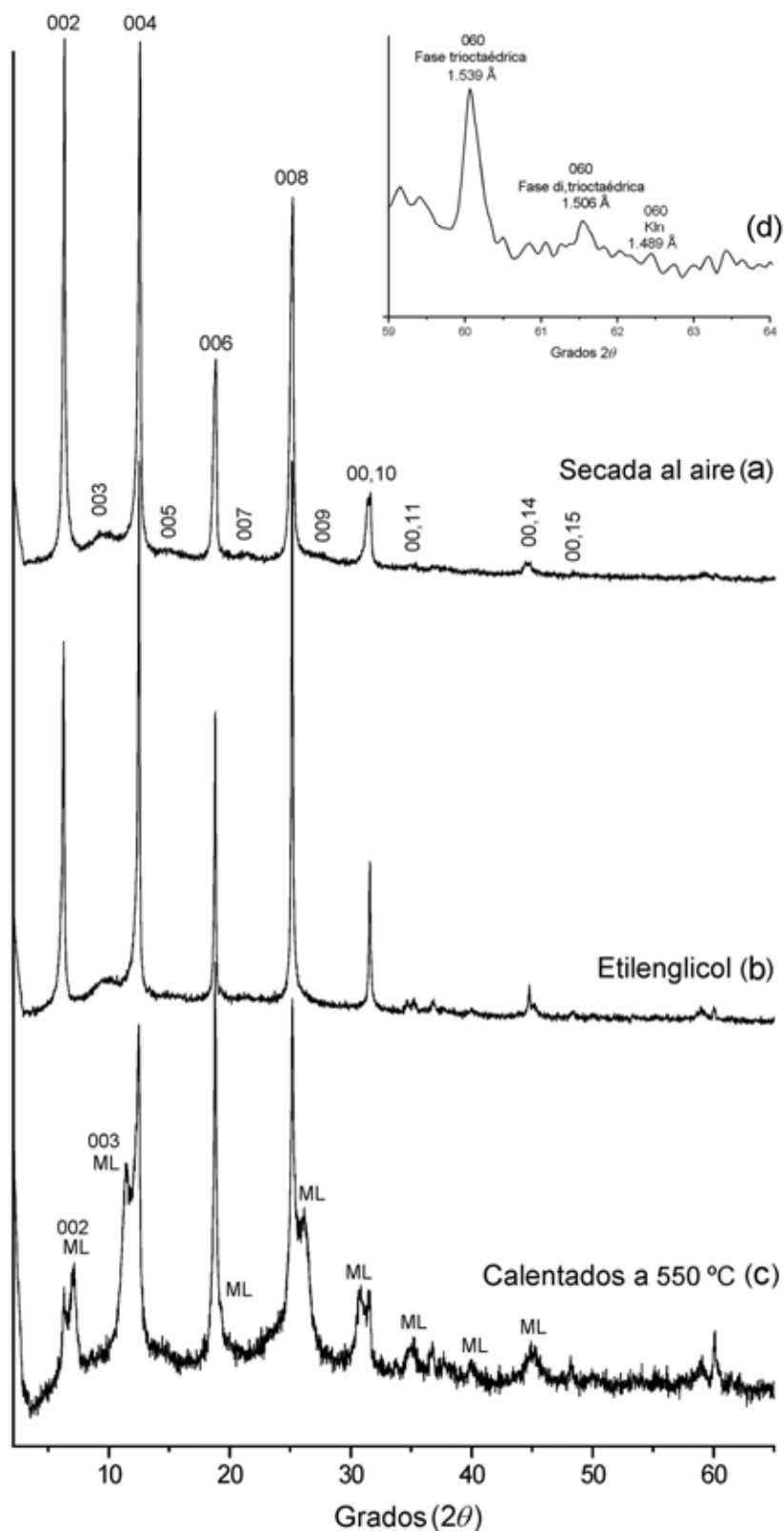


Figura 4.4.4. Difractogramas de rayos X ($2\text{-}65^\circ 2\theta$ $\text{CuK}\alpha$) obtenidos de agregados orientados secados al aire (a), tras la solvatación con etilenglicol (b) y tras calentar a 500°C (c). Se han etiquetado las reflexiones atribuidas a la fase del interestratificado (ML, por sus siglas en inglés), suponiendo una secuencia regular de clorita:vermiculita de 1:1. d: Zona de los difractogramas de rayos X donde aparecen las reflexiones 060 de los filosilicatos.

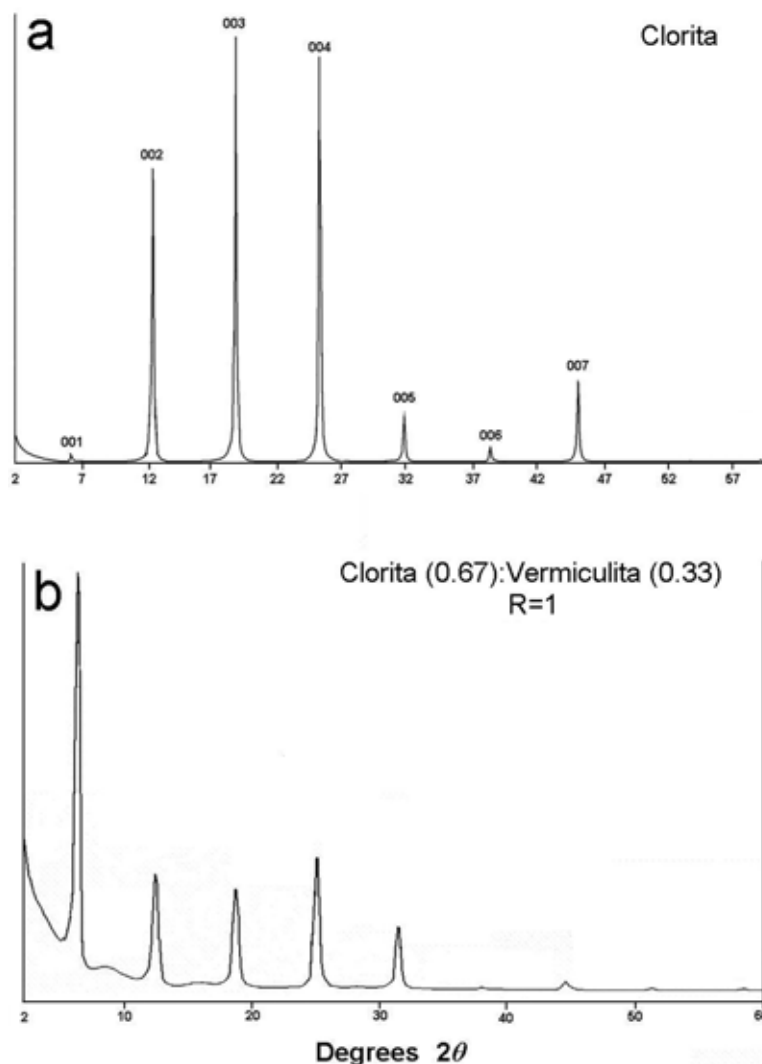


Figura 4.4.5. Difractogramas de rayos X simulados de la clorita (a) y de los interestratificados clorita-vermiculita (b).

Los espectros EDX revelaron que los granos deformados de forma variable tienen una composición rica en Mg y contenidos variables de Si y Al. Aunque la presencia de cantidades menores de Na y Ca sugiere que la mayor parte de los granos analizados no son cloritas en sentido estricto, todas las fórmulas estructurales se han normalizado a 28 cargas negativas, $O_{10}(OH)_8$, para facilitar la comparación entre los distintos análisis obtenidos. En la Tabla 4.4.1 se presenta una selección de estos. El diagrama composicional Al vs. Si revela dos poblaciones de análisis con diferentes contenidos de Al (Fig. 4.4.7.a); la población más rica en Al incluye granos tanto deformados como no deformados. Algunos de estos análisis con mayor contenido en Al podrían corresponderse (véase más abajo) con granos que contienen caolinita, tal y como indica su desviación hacia el campo de la caolinita. Tras la eliminación de estos análisis, los diagramas composicionales de los granos deformados muestran tendencias bien definidas (Fig. 4.4.7.b-d). Las tendencias podrían representar sustituciones típicas de clorita o simplemente mezclas de varias fases en cantidades variables. Cuando se incluye el campo del

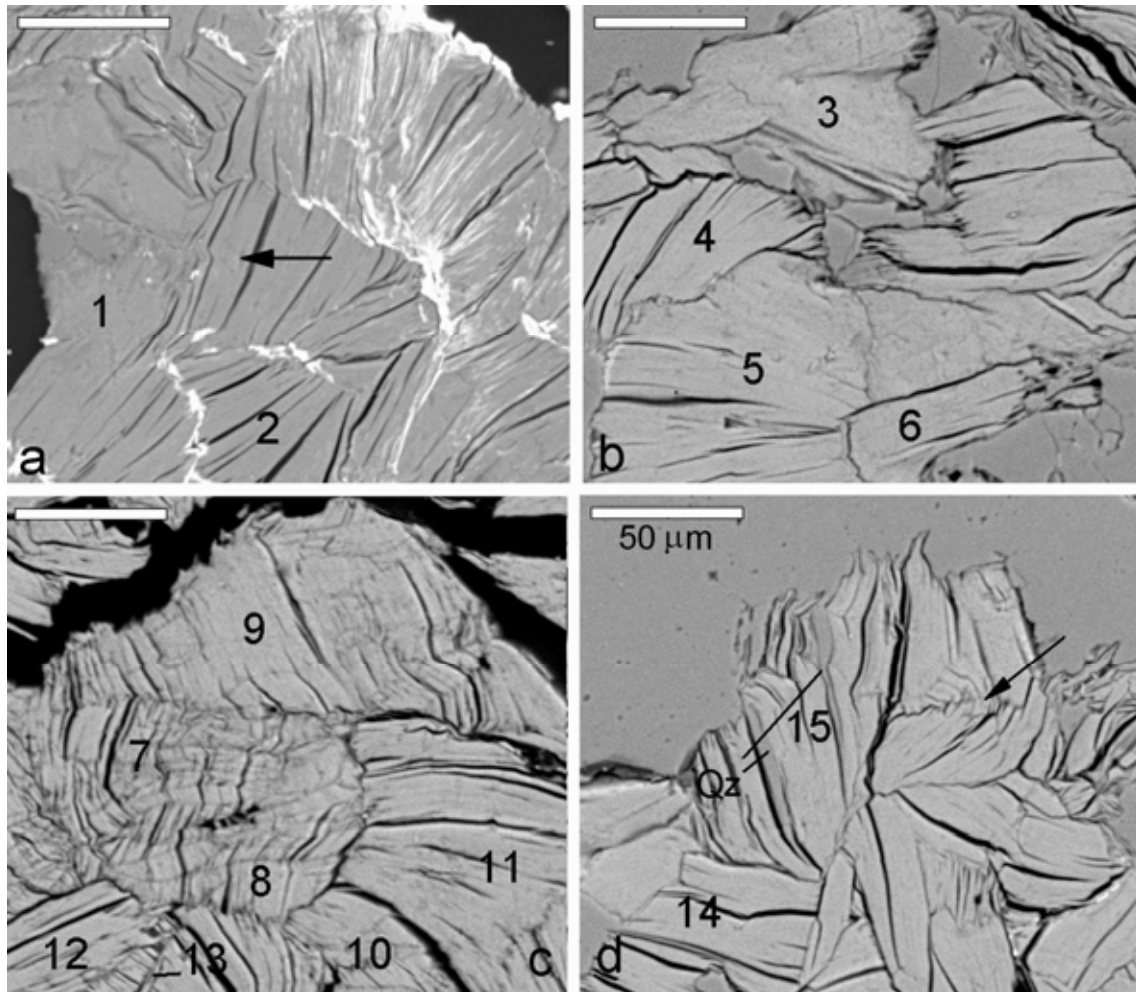


Figura 4.4.6. Imágenes de BSE de “clorita”. **a:** Granos con un grado avanzado de alteración a óxido férrico. La flecha indica un pliegue *kink*. **b:** Granos ligeramente deformados. **c:** Área con pliegues tipo *chevron* y zonas sin deformación (esquina inferior izquierda). **d:** Granos fracturados (flecha) y finos intercrecimientos de “clorita”-cuarzo. Los números se corresponden con los análisis de la Tabla 4.4.1. La escala es común para todas las imágenes.

clinocloro y el de la sudoita en estas tramas, los análisis varían entre el término de clinocloro rico en Mg, con un contenido en Si de 2.8 *apfu* y un término más rico en Al cerca de la composición de sudoita rica en Fe (Ruiz Cruz y Sanz de Galdeano, 2005). Las desviaciones de las composiciones de clinocloro y sudoita sugieren claramente la contribución variable de una fase rica en Si y (Fe + Mg), interpretada como capas de vermiculita interestratificadas con clorita. En términos generales, los datos químicos obtenidos a escala de SEM de las “cloritas” sugieren la no pureza de los mismos debido a las mezclas de fases di y trioctaédricas. No obstante, algunos granos deformados (por ejemplo, análisis 7, 8 y 10, Tabla 4.4.1) muestran composiciones próximas a una sudoita rica en Fe, la cual contiene probablemente grandes cantidades de Fe(III) (Ruiz Cruz y Sanz de Galdeano, 2005), con ocupaciones octaédricas de aproximadamente 5.20 *apfu* y contenidos de ^{VI}Al de ~ 2.0 *apfu*. La representación gráfica de los análisis de “clorita” obtenidos sugiere la contribución de una fase rica en Si y en Fe + Mg (Fig.

4.4.7), que probablemente se corresponda con el componente vermiculítico de la estructura interestratificada.

Tabla 4.4.1. Fórmulas estructurales de “clorita” obtenidas a partir de los análisis de los granos deformados y no deformados, normalizadas a $O_{10}(OH)_8$. Los análisis se corresponden con los números en la Figura 4.4.6.

	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Ti	Cr	Fe	Mn	Mg	Σ Oct.	Ca	Na	K	Σ Int.
1	3.24	0.76	1.46	0.00	0.01	1.18	0.01	2.92	5.57	0.04	0.03	0.02	0.09
2	3.10	0.90	1.43	0.00	0.00	1.22	0.01	3.03	5.68	0.03	0.04	0.01	0.08
3	3.01	0.99	1.39	0.00	0.00	1.24	0.01	3.10	5.75	0.03	0.04	0.01	0.07
4	3.10	0.90	1.40	0.01	0.00	1.26	0.01	3.02	5.70	0.03	0.00	0.02	0.05
5	2.90	1.10	1.33	0.00	0.00	1.38	0.02	3.15	5.88	0.01	0.00	0.00	0.01
6	3.10	0.90	1.38	0.00	0.00	1.29	0.01	3.01	5.70	0.04	0.02	0.02	0.08
7	3.45	0.55	2.02	0.00	0.00	0.98	0.00	2.17	5.16	0.05	0.06	0.05	0.16
8	3.38	0.62	2.01	0.00	0.00	0.98	0.01	2.20	5.21	0.04	0.04	0.07	0.15
9	3.23	0.77	1.65	0.01	0.00	1.16	0.01	2.60	5.43	0.03	0.07	0.09	0.19
10	3.43	0.57	1.89	0.00	0.00	1.05	0.01	2.26	5.22	0.04	0.08	0.08	0.20
11	3.19	0.81	1.64	0.00	0.00	1.17	0.01	2.68	5.50	0.03	0.06	0.06	0.15
12	3.15	0.85	1.40	0.00	0.00	1.21	0.01	3.00	5.61	0.04	0.08	0.08	0.19
13	3.33	0.67	1.59	0.00	0.01	1.18	0.01	2.62	5.41	0.05	0.05	0.05	0.16
14	3.17	0.83	1.46	0.00	0.00	1.27	0.02	2.86	5.61	0.04	0.05	0.03	0.12
15	3.49	0.51	1.79	0.00	0.00	1.21	0.01	2.19	5.19	0.08	0.10	0.09	0.26

d) Datos de TEM

A diferencia de los filosilicatos paralelos a la estratificación o a la esquistosidad, los cuales son característicos de las rocas sedimentarias o metamórficas, respectivamente, los granos de “clorita” incluidos en las venas de cuarzo aquí descritas están orientados de manera aleatoria. El ángulo entre la dirección del esfuerzo metamórfico y la de los planos de clorita (001), los cuales parecen ser un factor importante en el tipo de deformación (Etheridge *et al.*, 1973; Schneider, 1978) varía, por tanto, de grano a grano. Se han identificado distintos grados de deformación en los granos de “clorita”.

En la mayoría de los casos, los granos deformados pudieron identificarse fácilmente en el TEM a bajos aumentos ya que muestran características texturales similares a las observadas a escala de SEM. La presencia en los filosilicatos de tan solo una orientación de planos de deslizamiento (001) es responsable de la manera en la que estos se deforman, la que implica principalmente delaminaciones y foliaciones, combamientos y pliegues tipo *kink* (Amouric, 1987).

La deformación incipiente se refleja en algunas áreas que presentan pliegues con un gran radio de curvatura y series de microfiliaciones producidas por deslizamiento basal (Fig. 4.4.8.a), similares a los mostrados por Amouric (1987) en la biotita metamórfica, aunque en este caso, los granos se caracterizan por un espaciado de 14-Å en el área menos deformada (Fig. 4.4.8.b). También son frecuentes el apilamiento de fallas, capas onduladas y dislocaciones de filo. Las SAED obtenidas de estos granos (Fig. 4.4.8.b, recuadro) muestran

reflexiones basales con una distribución de la intensidad típica de la sudoita (Bailey y Lister, 1989; Anceau, 1992).

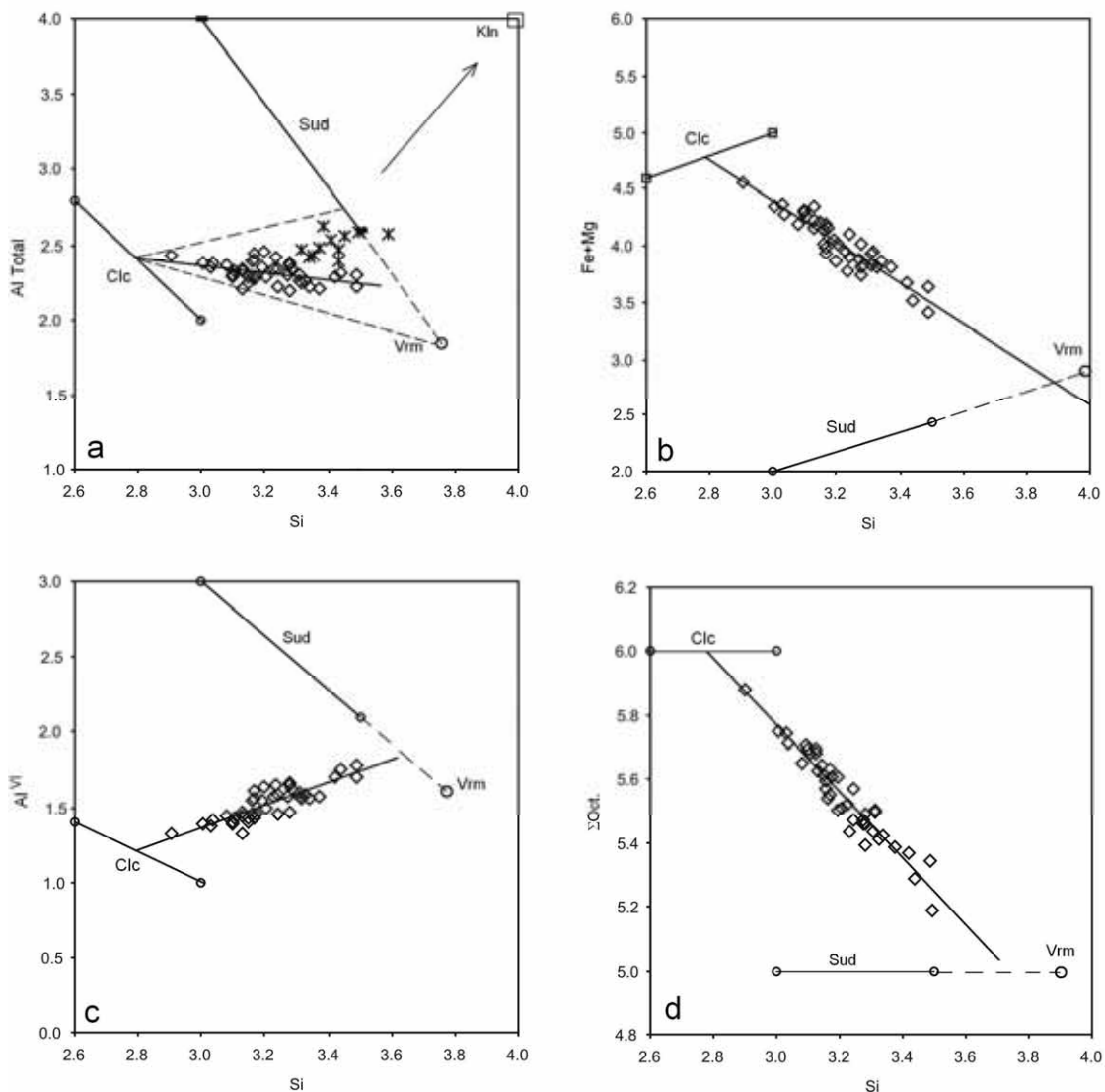


Figura 4.4.7. Diagramas composicionales de las “cloritas”, donde se han incluido los campos de clinocloro (Clc) y de sudoita (Sud), la línea de tendencia de la sustitución Tschermak del clinocloro y la tendencia de la sudoita por la sustitución de Fe. Cruces: Granos deformados y no deformados ricos en Al. Rombos: Granos deformados.

Los pliegues tipo *chevron*, identificados en las imágenes petrográficas y de SEM (Fig. 4.4.3.c-d; Fig. 4.4.6.c) y con longitudes de onda de unos 20-50 μm , se caracterizan a escala de TEM por microfoliaciones de aspecto poligonal, alineadas según los planos axiales de los pliegues (Fig. 4.4.9.a-b), similares a los descritos previamente por Amouric (1987) y Sánchez-Navas y Galindo-Zaldívar (1993) entre otros. Las SAED de estas áreas revelan una orientación casi simétrica a ambos lados del pliegue (Fig. 4.4.9.b, recuadro). No obstante, las charnelas están muy dañadas (Fig. 5.4.9b) y las relaciones estructurales entre las zonas adyacentes no

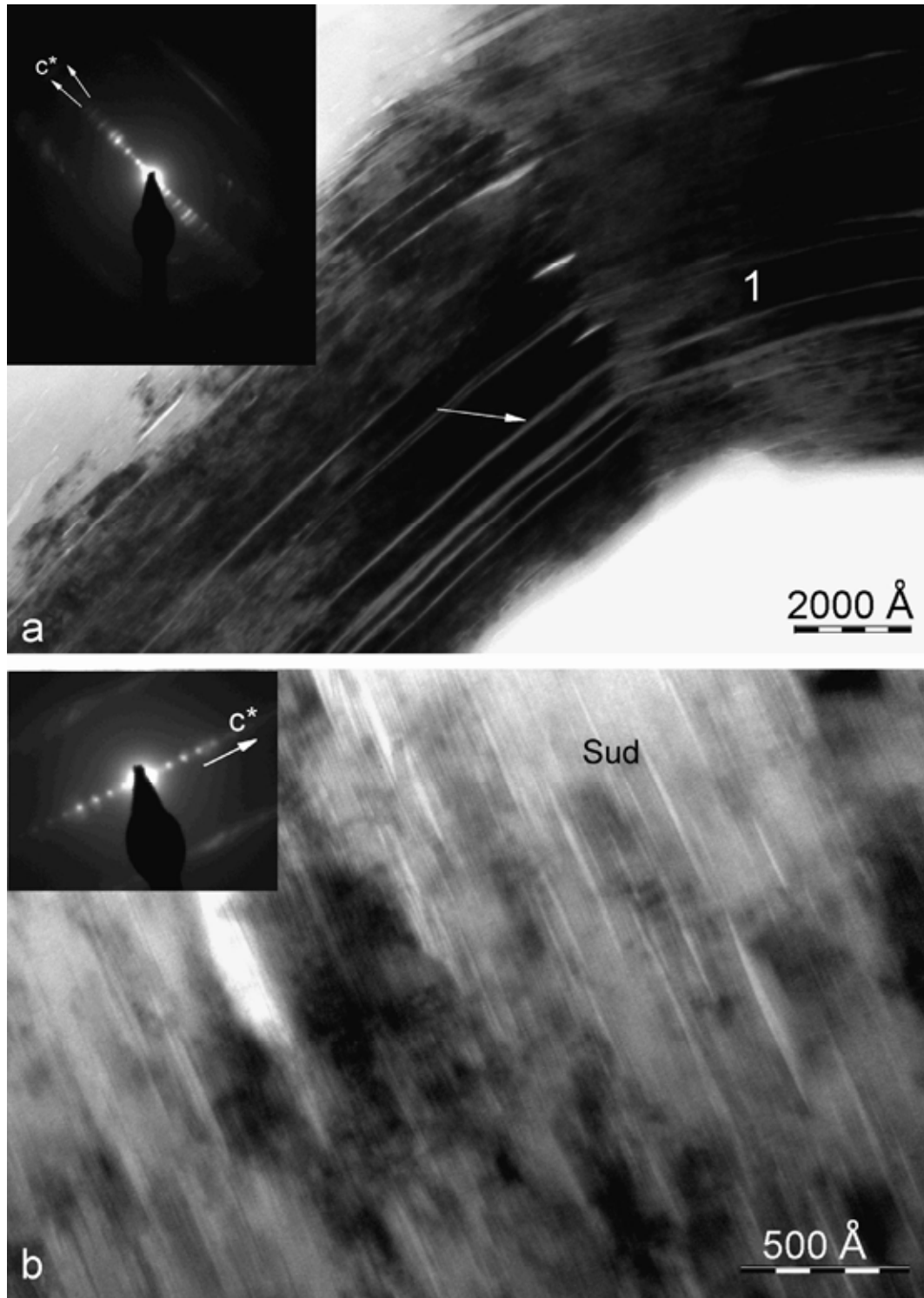


Figura 4.4.8. a: Imagen de baja magnificación en la que se observa un grano de “clorita” plegado que consta de paquetes subparalelos con radios de curvatura variables y micropliegues (flecha blanca). Las capas grises paralelas finas representan probablemente la contribución vermiculítica que se contrae bajo el haz de electrones y microfoliaciones (flecha blanca). **b:** Imagen de franjas reticulares de un área menos deformada, con fisuras lenticulares causadas probablemente por una contracción variable de las capas de vermiculita. La SAED muestra la distribución de intensidad correspondiente a una sudoita.

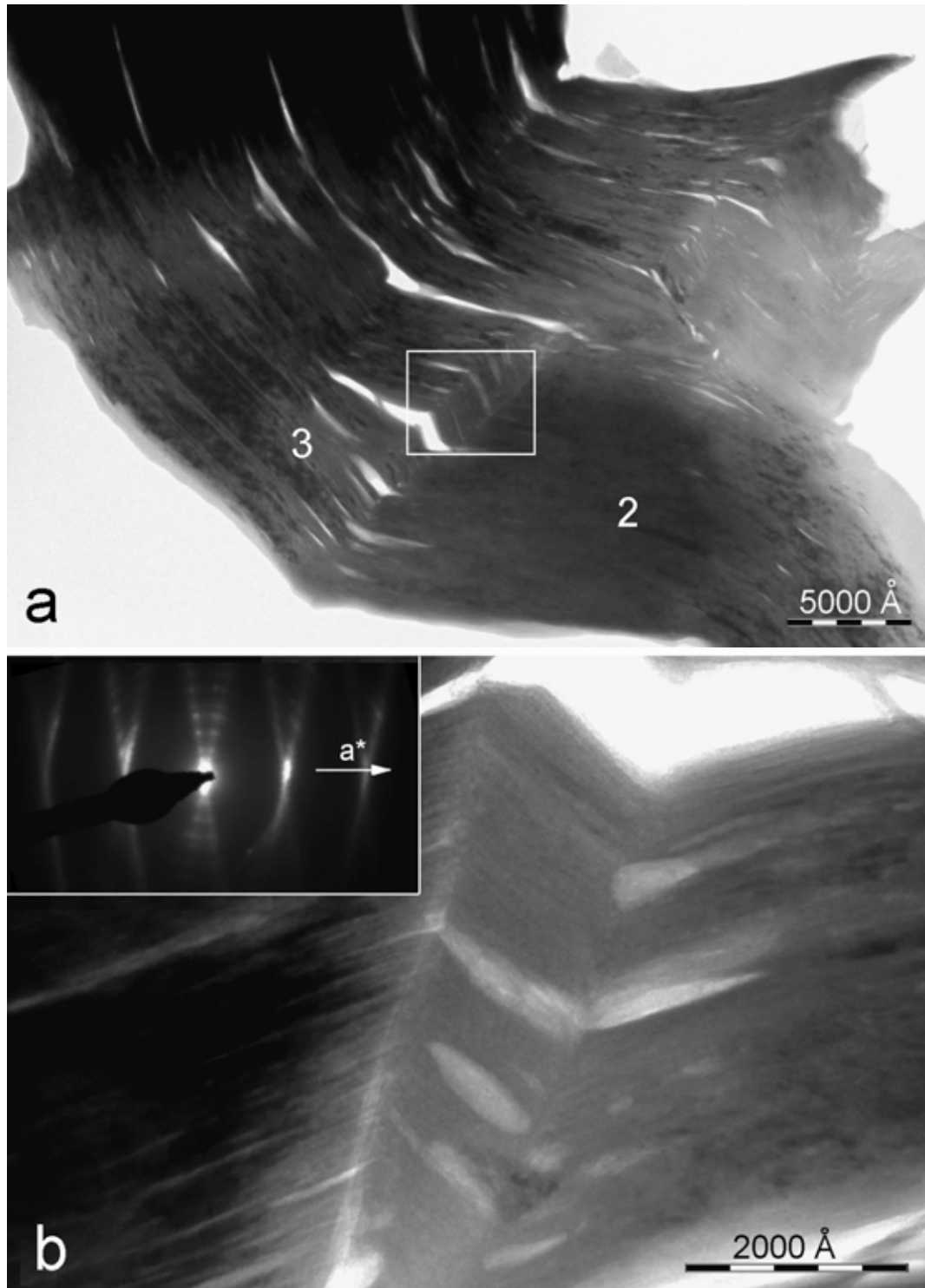


Figura 4.4.9. a: Grano muy deformado, con micropliegues poligonales alineados a lo largo de los planos axiales de los pliegues. **b:** Ampliación del recuadro central de la imagen **a**. La SAED muestra la orientación casi simétrica de ambos flancos del pliegue. Los números se corresponden con los análisis en la Tabla 4.4.2.

pueden observarse directamente. Las imágenes de franjas reticulares y las SAED muestran paquetes gruesos, que incluyen áreas de clorita y de interestratificados clorita-vermiculita (Fig. 4.4.10.a). La clorita y el interestratificado clorita-vermiculita aparecen como dominios

discontinuos de unos pocos cientos de Å de grosor, con bordes paralelos y oblicuos a los planos basales. Las difracciones electrónicas (Fig. 4.4.10.a, recuadro) muestran paralelismos de c^* y b^* en los interestratificados de clorita-vermiculita y clorita y filas de reflexiones $0kl$ casi continuas, debido probablemente al solapamiento de las reflexiones de clorita y de los interestratificados, además de un posible desorden de apilamiento. Aunque las secuencias de interestratificados muestran regularmente una periodicidad correspondiente a 1 capa de clorita (14 Å) + 1 capa de vermiculita contraída (10 Å) igual a $\sim 24 \text{ Å}$ (corrensita), también son frecuentes las secuencias con una periodicidad de 38 Å (2 capas de clorita + 1 capa de vermiculita contraída) (Fig. 4.4.10.b).

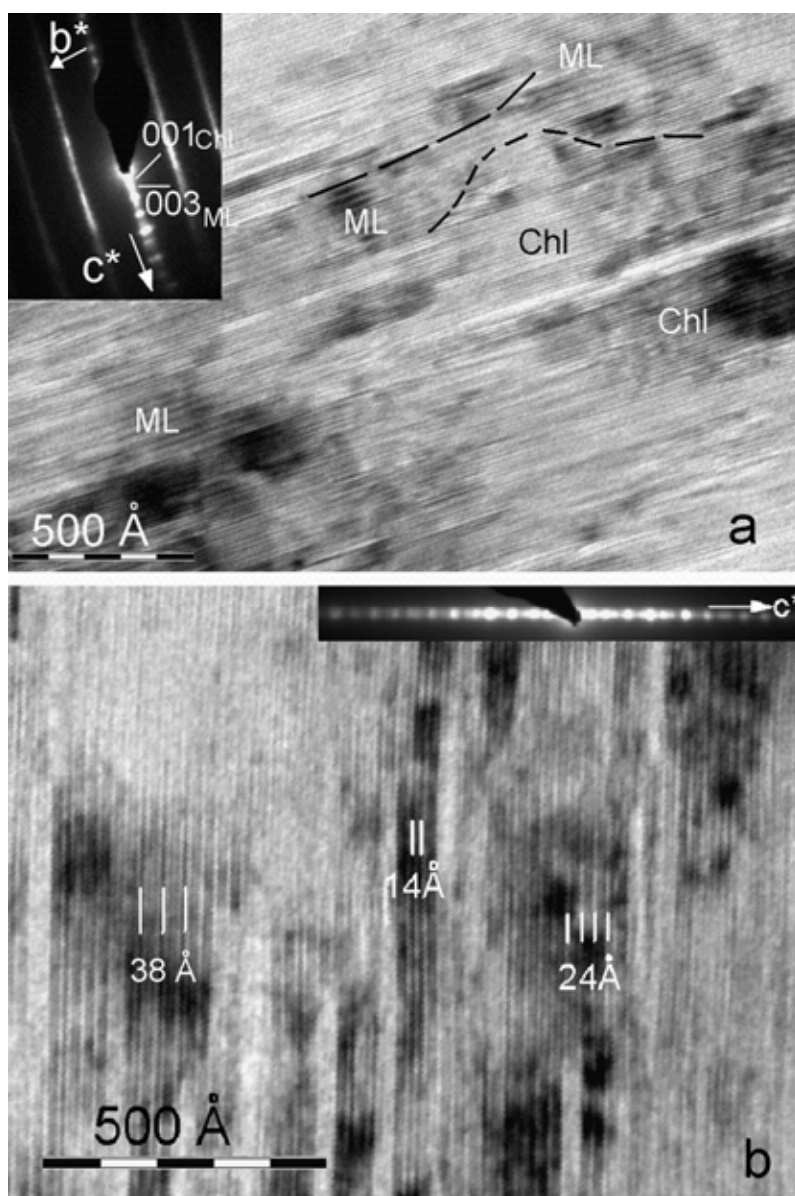


Figura 4.4.10. a: Textura en dominios en granos deformados. Los dominios de clorita (Chl) e interestratificado (ML) de tamaño variable parecen estar distribuidos de manera irregular y muestran bordes tanto paralelos como oblicuos. La SAED muestra reflexiones de ambos tipos de fases. **b:** Imagen de los intercrecimientos paralelos de clorita (14 Å) y varios tipos de interestratificados clorita-vermiculita, con periodicidades de 24 Å y 38 Å dominantes.

Las imágenes de SEM mostraron que los granos de clorita están fracturados de manera local (Fig. 4.4.6.d). Por regla general, los granos fracturados son muy inestables bajo el haz de electrones y es difícil obtener buenas imágenes de ellos. La Figura 4.4.11 muestra un ejemplo de este tipo de granos, concretamente un grano sin deformación (U), sellando una fractura. Según la información proporcionada por los datos AEM y las imágenes de TEM de los intercrecimientos, los granos posteriores no deformados constan de varias fases, principalmente intercrecimientos clorita-vermiculita, caolinita y, en menor medida, óxido de Fe (Fig. 4.4.12). A diferencia de los intercrecimientos de clorita y clorita-vermiculita observados en los granos deformados, los intercrecimientos en los granos no deformados muestran bordes coherentes paralelos a (001). De hecho, las SAED indican que tanto el interestratificado clorita-vermiculita como la caolinita tienen un eje c^* paralelo, lo que sugiere que la caolinita se formó a partir de un interestratificado de clorita-vermiculita durante un evento retrógrado. También se han identificado diminutos granos de óxido de Fe, que muestran un alargamiento paralelo a la (001) del filosilicato en el que se hallan.

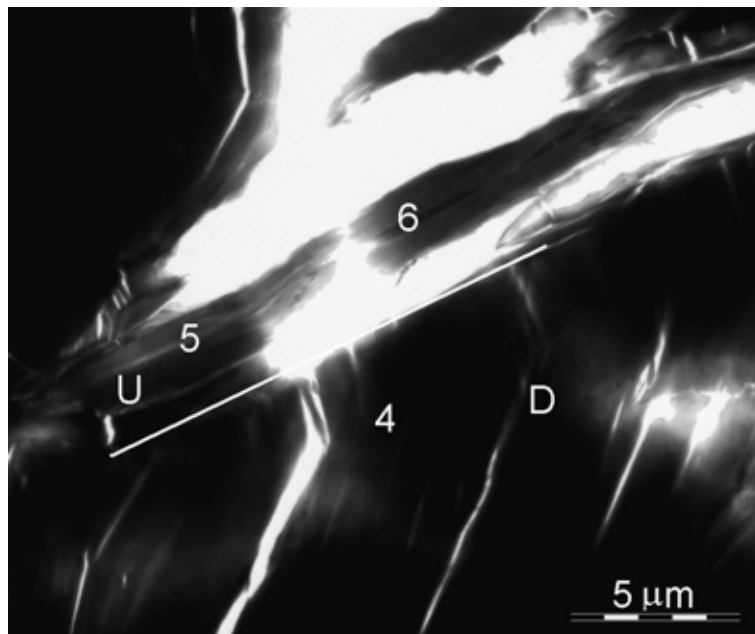


Figura 4.4.11. Imagen de baja magnificación de un grano deformado y fracturado (D) y un grano no deformado posterior (U) que sella la fractura. Los números se corresponden con los análisis en la Tabla 4.4.2.

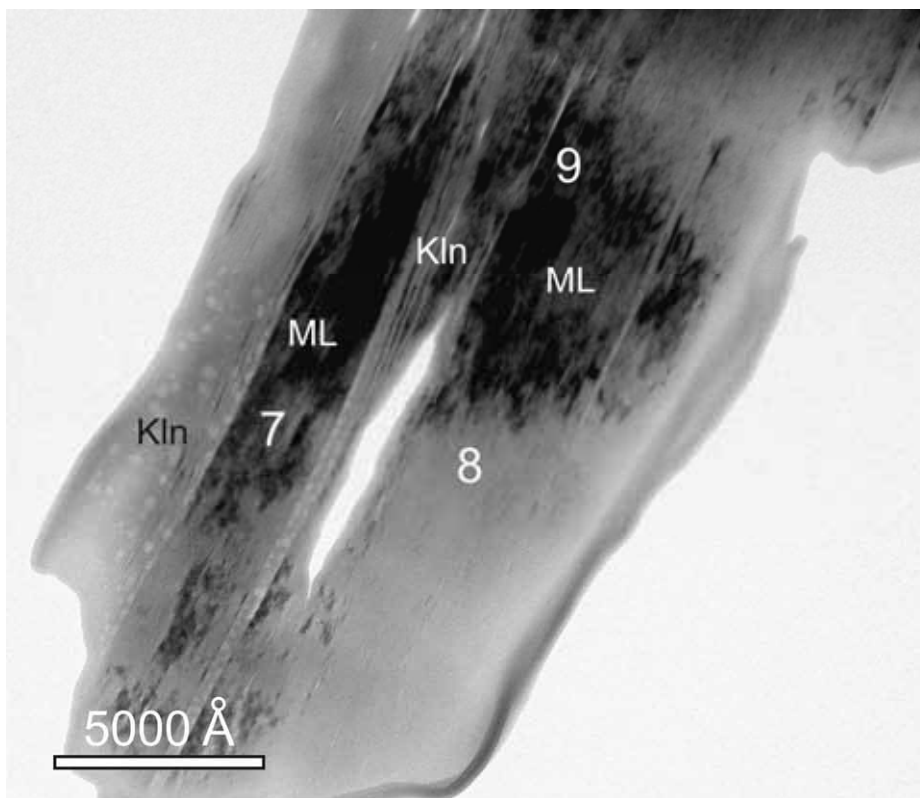


Figura 4.4.12. Imagen de baja magnificación que muestra un intercrecimiento paralelo de caolinita (Kln) e interestratificado (ML). Los números se corresponden con los análisis en la Tabla 4.4.2.

e) Datos AEM

Debido al pequeño tamaño de las fases tanto en áreas deformadas como no deformadas, la mayoría de los análisis obtenidos son mezclas. Tal y como se ha hecho para los datos de SEM/EDX, las fórmulas se normalizaron a 28 cargas para facilitar la comparación (Tabla 4.4.2). Los datos AEM de los granos posteriores no deformados muestran generalmente la contribución de caolinita, llevando a una clara desviación hacia composiciones más ricas en Al (Tabla 4.4.2, análisis 5 y 6, Fig. 4.4.13.a). Los análisis obtenidos de los granos deformados sin caolinita, tal y como se dedujo de las imágenes de franjas reticulares, muestran algunas variaciones composicionales y se pueden distinguir dos grupos de análisis con diferentes contenidos de Si, Al^{VI} y (Fe + Mg) (Fig. 4.4.13). Algunos granos ligeramente deformados (por ejemplo, Fig. 4.4.8, Tabla 4.4.2, análisis 1) muestran contenidos de Al^{VI} de ≥ 2.0 apfu y ocupaciones octaédricas próximas a 5.0 apfu, con una fórmula media cerca de la sudoita rica en Fe (Vidal *et al.*, 1992; Billault *et al.*, 2002). El otro grupo tiene un menor contenido de Si (rombos negros en la Fig. 4.4.13), mayores ocupaciones octaédricas, indicando una desviación hacia términos trioctaédricos y un mayor contenido de Fe (Fig. 4.4.13.e). No obstante, incluso los análisis de sudoita contienen notables cantidades de Na, lo que es difícil de explicar, ya que los datos de TEM de estos granos indican una periodicidad casi uniforme de 14 Å (Fig. 4.4.8.b, SAED).

Tabla 4.4.2. Selección de fórmulas estructurales de clorita normalizadas a $O_{10}(OH)_8$ (datos AEM) correspondientes a los granos que se muestran en las Figuras 4.4.8, 9, 11, y 12.

	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Fe	Mn	Mg	Σ Oct.	Ca	Na	K	Σ Int.
1	3.33	0.67	1.95	1.05	0.00	2.25	5.25	0.05	0.12	0.00	0.16
2	3.35	0.65	1.68	1.04	0.00	2.62	5.33	0.07	0.16	0.00	0.24
3	3.03	0.97	1.75	1.35	0.02	2.39	5.51	0.02	0.12	0.00	0.14
4	3.35	0.65	1.66	1.06	0.02	2.71	5.45	0.02	0.09	0.02	0.14
5	3.39	0.61	2.32	0.86	0.00	1.86	5.03	0.05	0.16	0.00	0.21
6	3.45	0.55	2.39	0.86	0.00	1.78	5.02	0.02	0.09	0.00	0.12
7	3.14	0.86	1.74	1.11	0.00	2.64	5.49	0.02	0.12	0.00	0.14
8	3.07	0.93	1.43	1.05	0.02	3.14	5.64	0.02	0.10	0.02	0.14
9	2.97	1.03	1.35	1.17	0.00	3.12	5.64	0.10	0.26	0.00	0.36

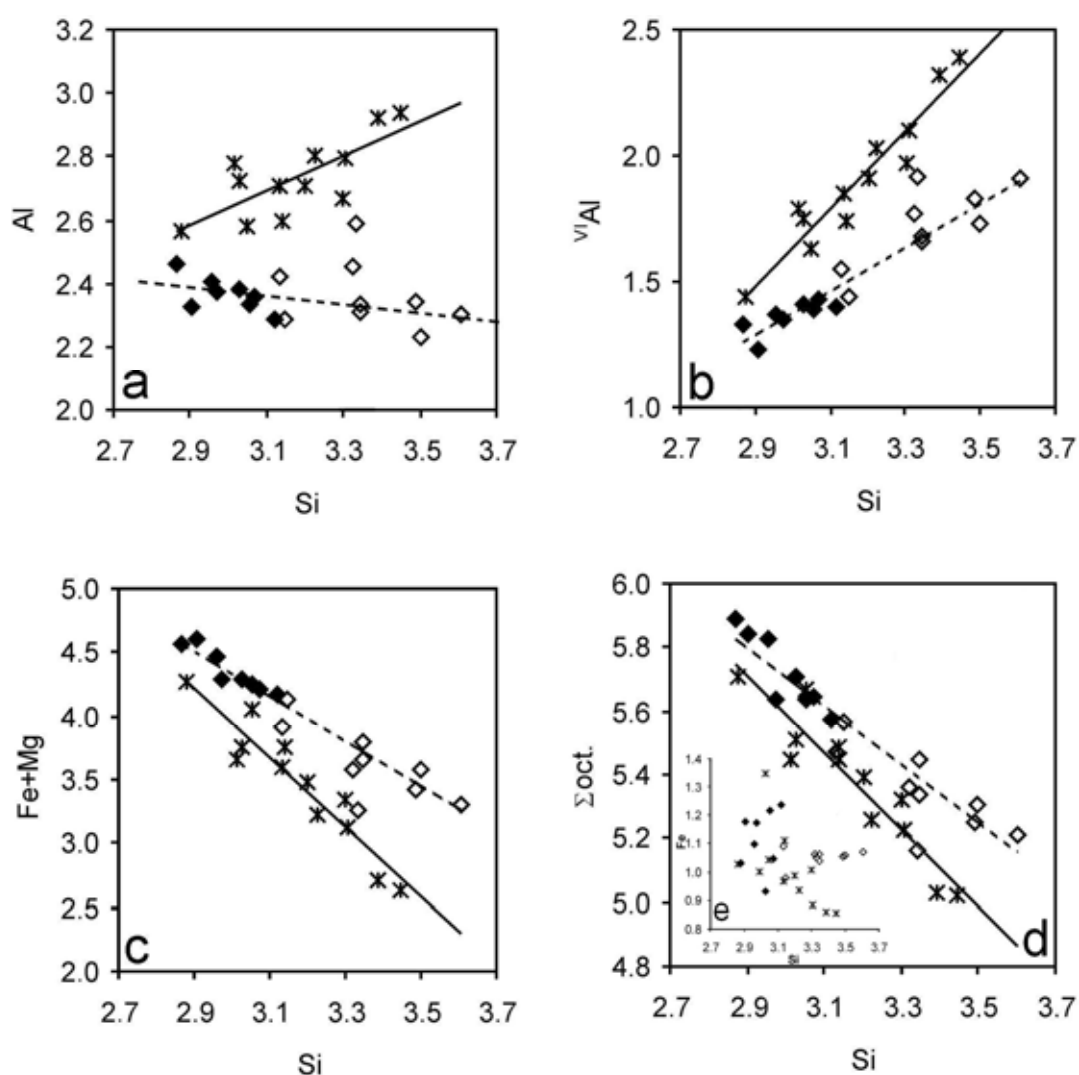


Figura 4.4.13. Diagramas composicionales correspondientes a los granos no deformados (asterisco) y deformados (rombos), a escala de TEM. Rombos blancos: datos químicos de granos ligeramente deformados y rombos negros: datos químicos de granos muy deformados. La línea continua es la línea de la tendencia obtenida mediante el ajuste por el método de los mínimos cuadrados de las variaciones composicionales de los granos no deformados y la línea discontinua es la de ajuste de las variaciones composicionales de los granos deformados.

4.4.4. Discusión

A diferencia de muchas de las observaciones hechas en los materiales metamórficos, así como en venas de formaciones del Triásico de la Cordillera Bético-Rifeña, donde los minerales descritos en las rocas encajantes se encuentran generalmente presentes en las venas (por ejemplo, Azañón *et al.*, 1992; Bouybaouène, 1993; sección 4.3 de esta Tesis doctoral), en este caso, las asociaciones minerales de los esquistos claros y las de las venas son más bien diferentes, ya que no se ha identificado mica blanca y talco en estas últimas. Sin embargo, las venas y los esquistos encajantes comparten las mismas características de deformación. De acuerdo con la interpretación de Bouybaouène (1993) las venas de cuarzo con “clorita” se debieron formar mediante un proceso de segregación metamórfica durante una evolución progradada.

A continuación, se revisan los aspectos relativos a la deformación y cambios composicionales identificados en el estudio detallado de las venas así como la posible contextualización de estos procesos en la historia tectónica de la Cordillera del Rif.

a) Características de la deformación y cambios composicionales

En las imágenes de TEM, la deformación incipiente es obvia (Fig. 4.4.8). Los ajustes entre las capas o los paquetes sucesivos de capas a través de dislocaciones distribuidas de manera regular o mediante deslizamientos basales son muestra de ello. El deslizamiento paralelo a los planos basales produjo microfoliaciones de tamaño variable, que fueron probablemente vías para la circulación de fluidos y la vermiculitización incipiente (Fig. 4.4.10.a; Fig. 4.4.12). Probablemente, el Na encontrado en los análisis de estos granos se alojó en áreas defectuosas de estos granos.

La presencia de pliegues *kink* y tipo *chevron* es indicativa de una deformación más avanzada. La acomodación del esfuerzo compresivo en estos granos más deformados dio lugar a microfoliaciones poligonales alineadas a lo largo de los planos axiales de los pliegues (Fig. 4.4.9), tal y como lo observaron previamente otros autores (Bell y Wilson, 1981; Amouric, 1987; Sánchez-Navas y Galindo-Zaldívar, 1993). Además, la intensa deformación está acompañada de los cambios estructurales que conllevan un proceso de vermiculitización más generalizado y ordenado, tal y como indican la presencia de dominios de clorita y de dominios de interestratificado clorita-vermiculita. Como la unión electrostática entre las capas de brucita y las láminas de talco en la clorita es más fuerte que entre las capas de vermiculita, el deslizamiento y acomodación a los esfuerzos está favorecido por la sustitución de capas de brucita por capas hidratadas.

Estos cambios estructurales implican cambios químicos asociados. Aunque no se han obtenido análisis de fases puras, las tendencias observadas sugieren que la vermiculitización de la sudoita implica principalmente un enriquecimiento de Fe + Mg (Fig. 4.4.7; Fig. 4.4.13). La “porosidad”, debida a la presencia de microfoliaciones de mayor tamaño, probablemente

favoreció la transferencia de masa a través de los granos deformados. Las imágenes de franjas reticulares muestran numerosas transiciones entre los dominios de clorita y los del interestratificado (Fig. 4.4.14). Aunque las zonas de transición se dañan rápidamente bajo el haz de electrones, se pueden distinguir transiciones de dos tipos: 1) transiciones de dos capas de clorita (28 Å) a una unidad de interestratificado (24 Å), que son las más frecuentes (Fig. 4.4.14.a-b) y 2) transiciones de una capa de clorita (14 Å) a una unidad de interestratificado (24 Å), a través de dislocaciones (Fig. 4.4.14.a-c). Las dislocaciones de signo contrario son frecuentes y definen los bordes oblicuos entre los dominios de clorita y de interestratificado, sugiriendo que los cationes octaédricos de las capas de brucita (Mg y Fe) se eliminaron de cada segunda o tercera intercapa de sudoita y se incorporaron a las láminas de talco, generando interestratificados semirregulares de clorita-vermiculita 1:1 y 2:1. Los intercrecimientos resultantes de clorita e interestratificado conservan la orientación y la morfología primarias de la clorita, indicando una sustitución topotáctica. Aunque la forma de los dominios con estructura diferente es variable, las numerosas transiciones de dominios de clorita a interestratificado sugieren que la difusión estuvo muy limitada en el espacio.

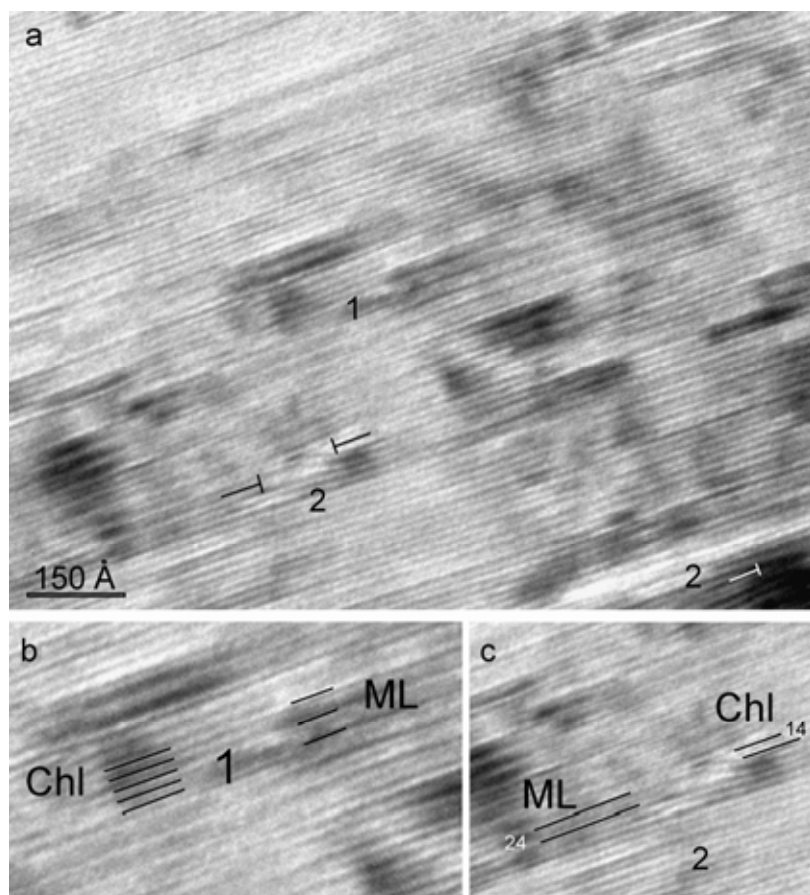


Figura 4.4.14. a: Imagen de franjas reticulares que muestra los dos tipos principales de transiciones entre las capas. 1: Transición de dos capas de clorita (28 Å) a una capa de clorita-vermiculita (24 Å). 2: Transiciones de una capa de clorita (14 Å) a una capa de clorita-vermiculita (24 Å), asociada con el grano de una capa de vermiculita. b, c: Ampliaciones de las zonas de transición descritas en a.

Las imágenes microscópicas obtenidas a diferentes escalas (por ejemplo, Fig. 4.4.3.c, Fig. 4.4.11) muestran que los granos no deformados poseen orientaciones perpendiculares al esfuerzo compresivo, sellando en algunos casos las fracturas que afectan a los granos deformados. Por lo tanto, un proceso de disolución-precipitación pudo ser responsable de su génesis durante la deformación. La mayoría de estos granos muestran también microestructuras complejas (Fig. 4.4.12), como es el caso de los intercrecimientos paralelos de caolinita, interestratificado clorita-vermiculita y, en menor medida, óxido de Fe, lo que sugiere bajas temperaturas de formación. Las fases identificadas en los granos no deformados muestran paquetes continuos de capas y bordes coherentes paralelos a (001), lo que sugiere que estos granos estaban formados principalmente por interestratificados que, a su vez, se retrogradaron preferentemente a caolinita.

b) Historia tectono-metamórfica

La formación de sudoita en unidades intermedias entre el Complejo Sébtide (Alpujárride) y el Gomáride (Maláguide) se ha descrito en algunas áreas de la Cordillera Bético-Rifeña (Bouybaouène, 1993; Bouybaouène *et al.*, 1995; Abad *et al.*, 2003; Ruiz Cruz y Sanz de Galdeano, 2005). No obstante, mientras que la sudoita de la Unidad de Boquete de Anyera del Rif se ha interpretado como formada a partir de la reacción del clinocloro y de la pirofilita (Bouybaouène, 1993; Bouybaouène *et al.*, 1995; Michard *et al.*, 1997), la sudoita identificada en las Unidades Intermedias de la Zona Interna bética, según Ruiz Cruz y Sanz de Galdeano (2005) se formó principalmente a partir de la dickita. La sudoita descrita en las unidades intermedias de la zona bética por Ruiz Cruz y Sanz de Gadeano (2005) incluye términos típicos ricos en Mg y términos que contienen cantidades importantes de Fe(II) y Fe(III). Los datos que se presentan aquí indican que la sudoita de las venas descritas es próxima al término rico en Fe (Billaoult *et al.*, 2002). Es muy improbable que esta sudoita se formara a partir de carfolita (Vidal *et al.*, 1992) ya que no se han identificado vestigios de carfolita en esta zona y la relación de cuarzo/sudoita en las venas es notablemente mayor que la prevista a partir de la descomposición de la carfolita. La ausencia de minerales como la pirofilita en los esquistos claros encajantes sugiere que las venas ricas en cuarzo + “clorita” se formaron durante la illitización de los sedimentos ricos en esmectita tal y como se ha descrito en otros casos (Morrison y Parry, 1986; Hillier, 1994; Hillier, 2003; Hillier *et al.*, 2006; Biernacka, 2014, entre otros). Los datos disponibles (fundamentalmente, la no presencia de carfolita) permiten estimar que la sudoita debió de formarse en las venas a temperaturas por debajo de los 350 °C y presiones inferiores a 7 kbar (Vidal *et al.*, 1992).

La sudoita se deformó durante un episodio compresivo posterior. Numerosos autores han descrito la transformación de la clorita a corrensita o a otros tipos de clorita-esmectita o interestratificados clorita-vermiculita durante procesos predominantemente erosivos (por ejemplo, Aspandiar y Eggleton, 2002a, 2002b; Sugimori *et al.*, 2008). Banfield y Murakami (1998) llevaron a cabo un detallado estudio sobre los mecanismos por los que la clorita se

transforma en un interestratificado clorita-vermiculita durante la erosión. Sin embargo, aunque la transformación de la clorita (disolución y formación de óxido de Fe) tuvo lugar con posterioridad a la deformación de las muestras que aquí se describen, la vermiculitización parece ser claramente coetánea a la deformación, tal y como confirma la persistencia de sudoita sin alterar en los granos menos deformados, así como las texturas en las filitas encajantes que confirman que la vermiculita creció durante la fase compresiva (Fig. 4.4.2). El paralelismo entre los parámetros b^* y c^* de los productos con los de la clorita metamórfica (por ejemplo, Fig. 4.4.10.a) indica una alteración topotáctica.

Las temperaturas máximas obtenidas en este área durante el proceso de exhumación posterior a las últimas deformaciones plásticas se han estimado en $< 330\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Negro *et al.*, 2006). De hecho, ya que la reacción asumida (la vermiculitización de la sudoita) implica algún tipo de hidratación, se puede asumir que la retrogradación de la sudoita tuvo lugar durante la última fase de exhumación y enfriamiento de la Cordillera Bético-Rifeña. En función de la posición estructural de estas unidades en el Arco de Gibraltar, las últimas deformaciones plásticas probablemente tuvieron lugar durante los desplazamientos hacia el oeste en el Mioceno inferior, lo que es coherente con la datación de la exhumación llevada a cabo por Zeck (2004) y que la sitúa en torno a los 22-18 Ma.

4.4.5. Conclusiones

Los procesos de deformación y retrogradación han provocado modificaciones importantes en las venas de cuarzo con sudoita de los esquistos claros de la unidad más profunda de Federico (Unidad de Beni Mezala-1, Zona Interna del Rif). La deformación incluye cambios texturales con la formación de pliegues tipo *kink* y *chevron* así como fracturas menores en los granos de sudoita y deformación plástica y recrystalización en el cuarzo. Además, la deformación provocó modificaciones químicas y estructurales en los cristales de sudoita generando un interestratificado regular (corrensita de alta carga) clorita-vermiculita. En función de los datos presentados, se deduce que la sustitución ordenada de una lámina de brucita por una hidratada es claramente un mecanismo eficaz para favorecer el deslizamiento y la acomodación del esfuerzo compresivo durante la deformación. La retrogradación de la sudoita debió de tener lugar durante la última fase de la exhumación en condiciones de baja temperatura dando lugar a la formación de caolinita y óxidos de Fe.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Capítulo 5. **CONCLUSIONES**



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Las condiciones físicas del metamorfismo alpino en las formaciones clásticas permo-triásicas de la Zona Interna de la Cordillera del Rif, estimadas a partir de las asociaciones mineralógicas, las características cristaloquímicas (KI y b) y la composición química de las micas blancas potásicas y los filosilicatos paragenéticos, y conforme aumenta la profundidad, se extienden desde valores de $P-T$ de 1-1.5 kbar y <200 °C en las unidades gomárides, a valores de 3-5.5 kbar y ~ 400 °C en las unidades de Boquete de Anyera y Beni Mezala-2 y -1.

Respecto a las asociaciones mineralógicas, se ha establecido una secuencia completa de estas desde la la diagénesis (Gomáride) a la epizona (Unidades de Beni Mezala). Bajo condiciones diagenéticas, se ha constatado que el precursor de los minerales neoformados (illita y sudoita) en condiciones de diagénesis es la dickita. En condiciones de metamorfismo incipiente, la dickita se transforma en mica Na-K, sudoita y pirofillita y en condiciones epizonales (Boquete de Anyera) las micas son moscovitas y paragonitas, lo que es indicativo de una aproximación al equilibrio con el aumento de la temperatura. De acuerdo con los datos de HR-TEM, las micas blancas con composiciones intermedias representan verdaderas soluciones sólidas entre moscovita y paragonita y la presencia de mica Na-Ca en muestras epizonales sugiere que esta mica es un paso intermedio para la formación de margarita, en respuesta al aumento del grado metamórfico.

La génesis de las micas en las escamas tectónicas superiores (Complejo Gomáride y Unidad de Tizgarín) está ligada a un proceso de illitización a partir de minerales del grupo de la caolinita, concretamente de dickita, dando lugar a illita 1M en condiciones diagenéticas. Con el incremento del grado metamórfico, el Na también se incorpora a la estructura de la illita, como lo constatan las micas con una composición intermedia de Na-K analizadas. Se estima, por tanto, que la entrada de Na en la estructura de la mica debe de estar relacionada con el

aumento de temperatura que permitió alcanzar el inicio de la anquizona. Sin embargo, la formación del miembro extremo estable de Na (paragonita), que es abundante en pizarras y esquistos de las escamas tectónicas subyacentes, no tuvo lugar en las areniscas con pirofilita, lo que sugiere que no se alcanzaron las condiciones de T y P necesarias para la estabilización de la paragonita.

Las estimaciones P - T determinadas en la facies prehnita-pumpellyita identificada en las filitas y venas sinfoliares de cuarzo en la unidad más profunda de las Unidades de Federico ($P = 5.1 \pm 2.0$ kbar y $T = 386 \pm 20$ °C) son coherentes con la evolución metamórfica establecida en las formaciones clásticas permo-triásicas de la Zona Interna de la Cordillera del Rif a partir de las asociaciones mineralógicas, características de las micas (contenido en Si y parámetros b y KI de la mica blanca potásica), la presencia de dickita, pirofilita, sudoita y el contenido en Al de la clorita (P - T de 1-1.5 kbar y <200 °C a 3-5.5 kbar y ~400 °C). Tanto las asociaciones con pumpellyita (pumpellyita-actinolita-epidota y pumpellyita-moscovita-epidota) como la asociación con cianita definen un gradiente geotérmico de aproximadamente 15 °C/km, similar al que se encontró en otras zonas de la Cordillera Bético-Rifeña. La pumpellyita formada bajo condiciones de baja P - T se consumió en gran medida durante el incremento de las condiciones metamórficas, produciendo o epidota o anfíbol. Sin embargo, las estimaciones P - T presentadas en esta memoria contrastan con los datos previos para estas unidades (rango de P - T de 300 °C y 1.2 kbar, en la Unidad de Tizgarín, a 550 °C y 20 kbar en la Unidad de Beni Mezala; Bouybaouène, 1993). Es probable que las paragénesis de alta presión no estén bien expuestas en el sector norte (Ceuta), que ha sido, precisamente, el más intensamente estudiado en el marco de este trabajo de investigación. En cualquier caso, esta ha sido la primera vez que se han identificado facies prehnita-pumpellyita en filitas y venas sinfoliares de cuarzo en la Unidad de Beni Mezala-1.

Se ha constatado que la deformación ha provocado modificaciones químicas y estructurales importantes en la sudoita presente en venas de cuarzo de la unidad más profunda

de Federico, generando un interestratificado regular clorita-vermiculita. En función de los datos presentados, se deduce que la sustitución ordenada de una capa de brucita por una hidratada es claramente un mecanismo eficaz para favorecer el deslizamiento y la acomodación del esfuerzo compresivo durante la deformación.

Por último y desde el punto de vista metodológico, la estimación de las condiciones P - T establecidas a partir del parámetro b y K_1 de la mica blanca potásica, para la transición diagénesis-metamorfismo incipiente experimentado por rocas clásticas, es un método que presenta ciertas ventajas frente a la determinación de las condiciones P - T a partir del contenido celadonítico de la mica blanca potásica y el contenido en Al de las cloritas. Estas ventajas son que: 1) la aplicación de estos parámetros no requiere un trabajo petrológico excesivo, por tanto, es un método rápido; 2) son métodos más simples y baratos que el microanálisis; 3) no requieren un gran conocimiento petrológico y 4) los datos P - T obtenidos mediante estos parámetros son más representativos de la muestra y, por tanto, de la secuencia metamórfica en la que se encuentra, que los análisis químicos obtenidos de forma puntual, más si se tiene en cuenta que para este rango metamórfico, los filosilicatos difícilmente han alcanzado el equilibrio químico por lo que sus composiciones no son necesariamente indicativas del grado metamórfico.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Capítulo 6. REFERENCIAS



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Referencias

- ABAD, I., NIETO, F. y VELILLA, N. (2002). Chemical and textural characterisation of diagenetic to low-grade metamorphic phyllosilicates in turbidite sandstones of the South Portuguese Zone: A comparison between metapelites and sandstones. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 82, 303-324.
- ABAD, I., MATA, M.P., NIETO, F. y VELILLA, N. (2001). The phyllosilicates in diagenetic-metamorphic rocks of the South Portuguese Zone, Southwestern Portugal. *The Canadian Mineralogist*, 39, 1571-1589.
- ABAD, I., NIETO, F., PEACOR, D.R. y VELILLA, N. (2003). Prograde and retrograde diagenetic and metamorphic evolution in metapelitic rocks of Sierra Espuña (Spain). *Clay Minerals*, 38, 1-23.
- AGARD, P., VIDAL, O. y GOFFÉ, B. (2001). Interlayer and Si content of phengite in HP-LT carpholite-bearing metapelites. *Journal of Metamorphic Geology*, 19, 479-495.
- AGUIRRE, L., ROBINSON, D., BEVINS, R.E., MORATA, D., VERARA, M., FONSECA, E. y CARRASCO, J. (2000). A low-grade metamorphic model for the Miocene volcanic sequences in the Andes of central Chile. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 43, 83-93.
- AHN, J.H. y PEACOR, D.R. (1986). Transmission and analytical electron microscopy of the smectite-to-illite transition. *Clays and Clay Minerals*, 34, 165-179.
- AHN, J.H. y PEACOR, D.R. (1987). Kaolinitization of biotite. TEM data and implication for an alteration mechanism. *American Mineralogist*, 72, 353-356.
- AMIGUET, E., VAN DE MOORTELE, B., CORDIER, P., HILAIRET, N. y REYNARD, B. (2014). Deformation mechanisms and rheology of serpentines in experiments and in nature. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 119, 4640-4655.
- AMOURIC, M. (1987). Growth and deformation defects in phyllosilicates as seen by HRTEM. *Acta Crystallographica*, B43, 57-63.
- ANAHNAH, F. (2012). Estructura profunda de las Cordilleras Alpinas de Marruecos y del vulcanismo y cuencas sedimentarias neógenas del Rif Oriental: implicaciones en la evolución tectónica reciente. *Tesis Doctoral, Universidad de Granada*, 150 pp.
- ANCEAU, A. (1992). Sudoite in some Visean (lower Carboniferous) K-bentonites from Belgium. *Clay Minerals*, 27, 283-292.

- ÁRKAI, P. (2002). Phyllosilicates in very low-grade metamorphism: transformation to micas. En: "Micas: Crystal Chemistry and Metamorphic Petrology". A. Monttana, F.P. Sassi, J.B. Thompson y S. Guggenheim editores. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 46, 463-478.
- ASPANDIAR, M.F. y EGGLETON, R.A. (2002a). Weathering of chlorite. I. Reactions and products in Microsystems controlled by the primary minerals. *Clays and Clay Minerals*, 50, 685-698.
- ASPANDIAR, M.F. y EGGLETON, R.A. (2002b). Weathering of chlorite. II. Reactions and products in microsystems controlled by solution avenues. *Clays and Clay Minerals*, 50, 699-709.
- AZAÑÓN, J.M. y GOFFÉ, B. (1997). Ferro- and magnesiocarpholite assemblages as record of high-*P*, low-*T* metamorphism in the Central Alpujarrides, Betic Cordillera (SE Spain). *European Journal of Mineralogy*, 9, 1035-1051.
- AZAÑÓN, J.M., GARCÍA-DUEÑAS, V. y GOFFÉ, B. (1992). High pressure mineral assemblages in the Trevenque unit (Central Alpujarrides, Andalucía). *Geogaceta*, 11, 81-84.
- AZAÑÓN, J.M., GARCÍA-DUEÑAS, V. y GOFFÉ, B. (1998). Exhumation of high-pressure metapelites and coeval crustal extension in the Alpujarride complex. *Tectonophysics*, 285, 231-252.
- BAILEY, S.W. (1984). Structures of Layer Silicates. En: "Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification". G.W. Brindley y G. Brown editores. *Mineralogical Society, London, Monograph nº 5*, 1-124.
- BAILEY, S.W. y LISTER, J.S. (1989). Structures, compositions and X-ray diffraction identification of dioctahedral chlorites. *Clays and Clay Minerals*, 37, 193-202.
- BALDELLI, C., FRANCESCHELLI, M., LEONI, L. y MEMMI, I. (1989). Ferrimuscovite and celadonite substitutions in muscovite from Fe³⁺-rich low-grade psammitic rocks (Northern Apennines, Italy). *Lithos*, 23, 201-208.
- BANFIELD, J.F. y MURAKAMI, T. (1998). Atomic-resolution transmission electron microscope evidence for the mechanism by which chlorite weathers to 1:1 semi-regular chlorite-vermiculite. *American Mineralogist*, 83, 348-357.
- BARONNET, A. y OLIVES, J. (1983). The geometry of micas around kink band boundaries I. Crystallographic model. *Tectonophysics*, 91, 359-373.
- BAUDELLOT, S., BOUHDADI, S. y DURAN-DELGA, M. (1984). Datation palynologique du Trias moyen au sein des grès rouges « permo-triasiques » des environs de Tétouan (Rif septentrional, Maroc). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*, 299, II, 15, 1061-1068.

- BAULUZ, B., FERNÁNDEZ-NIETO, C. y GONZÁLEZ LÓPEZ, J.M. (1998). Diagenesis-very low-grade metamorphism of clastic Cambrian and Ordovician sedimentary rocks in the Iberian Range (Spain). *Clay Minerals*, 33, 373-393.
- BEAUFORT, D., CASSAGNABERE, A., PETIT, S., LANSON, B., BERGER, G., LACHARPAGNE, J.C. y JOHANSEN, H. (1998). Kaolinite-to-dickite reaction in sandstone reservoirs. *Clay Minerals*, 33, 297-316.
- BEIERSDORFER, R.E. y DAY, H.W. (1995). Mineral paragenesis of pumpellyite in low-grade mafic rocks. *Geological Society of America, Special Papers*, 296, 5-28.
- BELL, I.A. y WILSON, C.J.L. (1981). Deformation of biotite and muscovite: TEM microstructure and deformation model. *Tectonophysics*, 78, 201-228.
- BELL, I.A. y WILSON, C.J.L. (1986). TEM observation of defects in biotite and their relationships to polytypism. *Bulletin de Minéralogie*, 109, 163-170.
- BELL, I.A., WILSON, C.J.L., MCLAREN, A.C. y ETHERIDGE, M.A. (1986). Kinks in mica: role of dislocations and (001) cleavage. *Tectonophysics*, 127, 49-65.
- BEVINS, R.E. (1978). Pumpellyite-bearing basic igneous rocks from the Lower Ordovician of North Pembrokeshire, Wales. *Mineralogical Magazine*, 42, 81-83.
- BEVINS, R.E. y MERRIMAN, R.J. (1988). Compositional controls on coexisting prehnite-actinolite and prehnite-pumpellyite facies assemblages in the Tal and Fan metabasite intrusion, North Wales: implications for Caledonian metamorphic field gradients. *Journal of Metamorphic Geology*, 6, 17-39.
- BEVINS, R.E., ROBINSON, D. y ROWBOTHAM, G. (1991). Compositional variations in mafic phyllosilicates from regional low-grade metabasites and application of the chlorite geothermometers. *Journal of Metamorphic Geology*, 9, 711-721.
- BIERNACKA, J. (2014). Pore-lining sudoite in Rotliegend sandstones from the eastern part of the Southern Permian Basin. *Clay Minerals*, 49, 625-655.
- BILLAULT, V., BEAUFORT, D., PATRIER, P. y PETIT, S. (2002). Crystal chemistry of Fe-sudoites from uranium deposits in the Athabasca Basin (Saskatchewan, Canada). *Clays and clay minerals*, 50, 70-81.
- BIRD, D.K., CHO, M., JANIK, C., LIOU, J.G. y CARUSO, L.J. (1988). Compositional, order/disorder, and stable isotope characteristics of Al-Fe epidote, state 2-14 drill hole, Salton Sea geothermal system. *Journal of Geophysical Research*, 93, 13135-13144.
- BJØRLYKKE, K. (1983). Diagenetic reactions in sandstones. En: "Sedimentary Diagenesis". A. Parker y B. Sellwoods editores. *D. Reidel Publishing Company, Dordrecht*, 169-213.
- BJØRLYKKE, K. (1989). *Sedimentology and Petroleum Geology*. Springer-Verlag, Berlin, 363 pp.

- BJØRLYKKE K. (1998). Clay mineral diagenesis in sedimentary basins - a key to the prediction of rock properties. Examples From the North Sea Basin. *Clay Minerals*, 33, 15-34.
- BJØRLYKKE, K. y AAGAARD, P. (1992). Clay minerals in North Sea sandstones. In "Origin, Diagenesis and Petrophysics of Clay Minerals in North Sea sandstones". D.W. Houseknecht y E.D. Pittman, editors. *SEPM special Publication, Tulsa, Oklahoma*, 38, 65-80.
- BLAKE, M.C., IRWIN, W.P. y COLEMAN, R.G. (1967). Upside-down metamorphic zonation, blueschist facies, along a regional thrust in California and Oregon. *United States Geological Survey Professional Paper*, 575-C, 1-9.
- BLINKINSOP, T.G. (1988). Definition of low-grade metamorphic zones using illite Crystallinity. *Journal of Metamorphic Geology*, 1988, 623-636.
- BLUMENTHAL, M. (1927). Zum Bauplan betischer und penibetischer Decken im Norden der Provinz Málaga. *Geologische Rundschau*, 17, 37-45.
- BOGGS, S. (2002). Petrology of sedimentary rocks. *Cambridge University Press*, 612 pp.
- BOLES, J.R. y FRANK, S.G. (1979). Clay diagenesis in Wilcox sandstones of Southwest Texas: Implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. *Journal of Sedimentary Petrology*, 49, 55-70.
- BONS, A.J. (1988). Deformation of chlorite in naturally deformed low-grade rocks. *Tectonophysics*, 154, 149-165.
- BOULLIN, J., DURAND-DELGA, M., GELARD, J.P., LEIKINE, M., RAOULT, J.F., RAYMOND, D., TEFIANI, M. y VILA, J.M. (1970). Définition d'un flysch massylien et d'un flysch maurétanien au sein des Flyschs allochtones de l'Algérie. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*, 270D, 2249-2252.
- BOURDELLE, F., PARRA, T., CHOPIN, C. y BEYSSAC, O. (2013). A new chlorite geothermometer for diagenetic to low-grade metamorphic conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165, 723-735.
- BOUYBAOUÈNE, M.L. (1993). Étude pétrologique des metapelites des Sebtides supérieures, Rif interne, Maroc: Une évolution métamorphique de haute pression. *Tesis doctoral. L'Université Mohammed V, Rabat, Marruecos*, 160 pp.
- BOUYBAOUÈNE, M.L., GOFFÉ, B. y MICHARD, A. (1995). High-pressure, low-temperature metamorphism in the Sebtides nappes, northern Rif, Morocco. *Geogaceta*, 17, 117-119.
- BRIME, C. (1999). Metamorfismo de bajo grado: ¿diferencias en escala o diferencias en grado metamórfico?. *Trabajos de Geología*, 21, 61-66.
- BRINDLEY, G.W. (1972). Experimental methods. En: "The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals". G. Brown editor. *Mineralogical Society of London*, 38.

- BROWN, E.H. (1977). The crossite content of Ca-amphiboles as a guide to pressure of metamorphism. *Journal of Petrology*, 18, 53-72.
- BROWN, G. y BRINDLEY, G.W. (1984). X-ray Diffraction Procedures for Clay Mineral Identification. En: "Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification". G.W. BRINDLEY y G. BROWN editores. *Mineral Society, London, Monograph nº 5*, 305-360.
- BRUNTON, G. (1955). Vapor pressure glycolation of oriented clay minerals. *American Mineralogist*, 40, 124-126.
- BUCHER, K. y FREY, M. (1994). Petrogenesis of metamorphic rocks. *Springer-Verlag, Berlin*, 318 pp.
- CATHELINEAU, M. (1988). Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Minerals*, 23, 471-485.
- CATHELINEAU, M. y NIVEA, D. (1985). A chlorite solid solution geothermometer the Los Azufres (México) geothermal system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 91, 235-244.
- CHALOUAN, A. (1986). Les nappes Ghomarides (Rif Septentrional, Maroc), un terrain varisque dans la Chaîne Alpine. *Thesis Louis Pasteur University, Strasbourg*, 335 pp.
- CHALOUAN, A. y MICHARD, A. (1990). The Ghomarides nappes, Rif coastal range, Morocco: a Variscan chip in the Alpine belt. *Tectonics*, 9, 1565-1583.
- CHALOUAN, A., MICHARD, A., EL KADIRI, Kh., NEGRO, F., FRIZON DE LAMOTTE, D., SOTO, J.I. y SADDIQUI, O. (2008). Continental Evolution: The Geology of Morocco. *Lecture Notes in Earth Sciences 116, Springer-Verlag Berlin Heidelberg*.
- CHATTERJEE, N.D. y FLUX, S. (1986). Thermodynamic mixing properties of muscovite-paragonite crystalline solutions at high temperatures and pressures, and their geological applications. *Journal of Petrology*, 27, 677-693.
- CHOPIN, C. y SCHREYER, W. (1983). Magnesiochloritoid and magnesiochloritoid: two index minerals of pelitic blueschists and their preliminary phase relations in the model system MgO, Al₂O₃, SiO₂, H₂O. *American Journal of Science*, 283A, 72-96.
- CHRISTOFFERSEN, R. y KRONENBERG, A.K. (1993). Dislocation interactions in experimentally deformed biotite. *Journal of Structural Geology*, 15, 1077-1095.
- CIPRIANI, C., SASSI, F.P. y VITERBO-BASSANI, C. (1968). La composizione delle miche chiare in rapporto con le costanti reticolari e col grado metamorfico. *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, 24, 153-187.
- CLAUER, N. y LUCAS, J. (1970). Minéralogie de la fraction fine des schists de Steige-Vosges septentrionales. *Bulletin du Groupe Français des Argiles*, 22, 223-235.

- CLIFF, G. y LORIMER, G.W. (1975). The quantitative analysis of thin specimen. *Journal of Microscopy*, 103, 203-207.
- COOMBS, D.S., NAKAMURA, Y. y VUAGNAT, M. (1976). Pumpellyite-actinolite facies schists of the Taveyanne Formation near Loèche, Valais, Switzerland. *Journal of Petrology*, 17, 440-471.
- CORTESOGNO, L., LUCHETTI, G. y SPADEA, P. (1984). Pumpellyite in low-grade metamorphic rocks from Ligurian and Lucanian Apennines, Maritime Alps and Calabria (Italy). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 85, 14-24.
- CURTIS, C.D., HUGHES, C.R., WHITEMAN, J.A. y WHITTLE, C.K. (1985). Compositional variation within some sedimentary chlorites and some comments on their origin. *Mineralogical Magazine*, 49, 375-386.
- DACZKO, N.R., CAFFI, P., HALPIN, J.A. y MANN, P. (2009). Exhumation of the Dayman dome metamorphic core complex, eastern Papua New Guinea. *Journal of Metamorphic Geology*, 27, 405-422.
- DE CARITAT, P., HUTCHEON, I. y WALSHE, J.L. (1993). Chlorite geothermometry: A review. *Clays and clay minerals*, 41, 219-239.
- DE JONG, K., WIJBRANS, J.R. y FERAUD, G. (1992). Repeated thermal resetting of phengites in the Mulhacen Complex (Betic Zone, southeastern Spain) shown by Ar/Ar step heating and single grain laser probe dating. *Earth and Planetary Science Letters*, 110, 173-191.
- DIDON, J. (1969). Étude géologique du Campo de Gibraltar. *Thèses Doctorat, de la Université Paris*, 539 pp.
- DIDON, J., DURAND-DELGA, M. y KORNPROBST, J. (1973). Homologies géologiques entre les deux rives du Détroit de Gibraltar. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 15, 77-105.
- DIDON, J., DURAND-DELGA, M., ESTERAS, M., FEINBERG, H., MAGNE, J. y SUTER, G. (1984). La formation des Grès numidiens de l'arc de Gibraltar s'intercale stratigraphiquement entre des argiles oligocènes et des marnes burdigaliennes. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*, 299, 3, 121-128.
- DURAND-DELGA, M. y FALLOT, P. (1957). Indices de la présence du Tithonique et du Néocomien dans la Dorsale calcaire du Rif (Maroc). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*, 245, 2441-2447.
- DURAND-DELGA, M. y FONTBOTÉ, J.M. (1980). Le cadre structural de la Méditerranée occidentale. En: 26^o Congrès Géologique International, Paris, Colloque n° 5. *Géologie des Chaînes Alpines issues de la Tethys. Mem. B.R.G.M.*, 15, 67-85.

- DURAND-DELGA, M. y KORNPROBST, J. (1963). Esquisse géologique de la région de Ceuta (Maroc). *Bulletin de la Société Géologique de France*, 7, 1049-1057.
- EGELER, C.G. (1963). On the tectonics of the eastern Betic Cordilleras (SE Spain). *Geologie Rundschau*, LIII, 260-269.
- EGELER, C.G. y SIMON, O.J. (1969). Sur la tectonique de la Zone Bétique (Cordillères Bétiques, Espagne). *Verhandelingen der Koninklijke. Nederlandse Akademie van Wetenschappen*, 25, 3, 90pp.
- EHRENBERG, S.N. (1991). Kaolinized, potassium-leached zones at the contacts of the Gran Formation, Haltenbanken, mid-Norwegian continental shelf. *Marine and Petroleum Geology*, 8, 250-269.
- EHRENBERG, S.N. y NADEAU, P.H. (1989). Formation of diagenetic illite in sandstones of the Garn Formation, Haltenbanken area, Mid-Norwegian continental shelf. *Clay Minerals*, 24, 233-253.
- EHRENBERG, S.N., AAGAARD, P., WILSON, M.J., FRASER, A.R. y DUTHIE, D.M.L. (1993). Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental shelf. *Clay Minerals*, 28, 325-352.
- EL ADRAOUL, A., AÏT BRAHIM, L. y SANZ DE GALDEANO, C. (2007). Fallas de salto en dirección en el Haouz meridional (Complejo de la Dorsal, Rif interno, N de Tetuán, Marruecos). Comparación con las Béticas (España). *Geogaceta*, 41, 71-74.
- ERNST, W.G. (1963). Significance of phengitic micas from low grade schists. *American Mineralogist*, 48, 1357-1373.
- ESSENE, E.J. (1989). The current status of thermobarometry in metamorphic rocks. En: "Evolution of metamorphic belts", J.S. Daly y B.W.D. Yardley, editores. *Geological Society London, Special Publications*, 43, 1-44.
- ESSENE, E.J. y PEACOR, D.R. (1995). Clay mineral thermometry - A critical perspective. *Clays and Clay Minerals*, 43, 540-553.
- ETHERIDGE, M.A., HOBBS, B.E. y PATERSON, M.S. (1973). Experimental deformation of single crystals of biotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 38, 21-36.
- FERREIRO MÄHLMANN, R. y FREY, M. (2012). Standardisation, calibration and correlation of the Kübler-index and the vitrinite/bituminite reflectance: an inter-laboratory and field related study. *Swiss Journal of Geosciences*, 105, 153-170.
- FRANSOLET, A.M. y BOURGUIGNON, P. (1978). Di/trioctahedral chlorite in quartz veins from the Ardennes, Belgium. *The Canadian Mineralogist*, 16, 365-373.
- FREY, M. (1969). A mixed-layer paragonite/phengite of low-grade metamorphic origin. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 24, 63-65.

- FREY, M. (1987). Very low-grade metamorphism of clastic sedimentary rocks. En: "Low Temperature Metamorphism". M. Frey editor. *Blackie, Glasgow, U.K.*, 9-58.
- FREY, M. y WIELAND, B. (1975). Chloritoid in autochton-parautochton Sedimenten des Aarmassivs. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 55, 407-418.
- FREY, M., DE CAPITANI, D. y LIOU, J.G. (1991). A new petrogenetic grid for low-grade metabasites. *Journal of Metamorphic Geology*, 9, 497-509.
- FRIZON DE LAMOTTE, D. (1985). La structure du Rif oriental (Maroc), rôle de la tectonique longitudinale et importance des fluides. *Thèse Doctorat Etat, Université Paris et M. Curie, Paris*, 85-03, 436p.
- FUCHTBAUER, H. (1983). Facies controls on sandstone diagenesis. In: "Sediment Diagenesis". A. Parker y B.W. Selwood editores. *Reídle Publishing Company, Dordecht*, 269-288.
- GALÁN HUERTOS, E. (1972). Caolines españoles: Geología, Mineralogía y Génesis. Tesis Doctoral. *Publicaciones Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*.
- GOFFÉ, B., MICHARD, A., GARCÍA-DUEÑAS, V., GONZÁLEZ-LODEIRO, F., MONIÉ, P., CAMPOS, J., GALINDO-ZALDÍVAR, J., JABALOY, A., MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, J.M. y SIMANCAS, J.F. (1989). First evidence of high-pressure, low temperature metamorphism in the Alpujárride nappes, Betic Cordillera (SE Spain). *European Journal of Mineralogy*, 1, 139-142.
- GRIFFON, J.C. (1966). La dorsale calcaire au Sud de Tétouan. *Notes et Mémoires du Service Géologique du Maroc*, 184, 149-223.
- GRIM, R.E., BRADLEY, W.G. y BROWN, G. (1951). The mica clay minerals. En: "X-ray identification and crystal structure of the clay minerals". Brindley G.W. editor. *Mineralogical Society of London*, 138-172.
- GUIDOTTI, C.V. (1984) Micas in metamorphic rocks. En: "Micas". S.W. Bailey editor. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineral Society of America*, 13, 357-467.
- GUIDOTTI, C.V. y SASSI, F.P. (1976). Muscovite as a petrogenetic indicator mineral in pelitic schists. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 127, 97-142.
- GUIDOTTI, C.V. y SASSI, F.P. (1986). Classification and correlation of metamorphic facies series by means of muscovite b_0 data from low-grade metapelites. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 153, 363-380.
- GUIDOTTI, C.V. y SASSI, F.P. (1998). Petrogenetic significance of Na-K white mica mineralogy: recent advances for metamorphic rocks. *European Journal of Mineralogy*, 10, 815-854.

- GUIDOTTI, C.V. y SASSI, F.P. (2002). Constraints on studies of metamorphic K-Na white micas: state of the art and suggestions for future research. En "Micas: Crystal chemistry and metamorphic petrology". A. Mottana, F.P. Sassi, J.B. Thompson y S. Guggenheim editores. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America*, 46, 413-448.
- HILLIER, S. (1994). Pore-lining chlorites in siliciclastic reservoir sandstones: electron microprobe, SEM and XRD data, and implications for their origin. *Clay Minerals*, 29, 665-679.
- HILLIER, S. (2003). Chlorite in sediments. En: "Encyclopedia of Sediments and Sedimentary Rocks". G.V. Middleton, M.J. Church, M. Coniglio, L.A. Hardie y F.J. Longstaffe, editores. *Kluwer Academic Publishers, Dordrecht*.
- HILLIER, S. y VELDE, B. (1991). Octahedral occupancy and the chemical composition of diagenetic (low-temperature) chlorites. *Clay Minerals*, 26, 146-168.
- HILLIER, S., WILSON, M.J. y MERRIMAN, R.J. (2006). Clay mineralogy of the Old Red Sandstone and Devonian sedimentary rocks of Wales, Scotland and England. *Clay Minerals*, 41, 433-471.
- HOLLAND, T.J.B. y POWELL, R. (1998). An internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest. *Journal of Metamorphic Geology*, 16, 309-343.
- HOYEZ, B. (1989). Le Numidien et les Flysch oligo-miocènes de la bordure sud de la Méditerranée occidentale, *Thèse Doctorat Etat, Université Lille*, 464 pp.
- HUTCHEON, I., OLDERSHAW, A. y GHEENT, E.A. (1980). Diagenesis of Cretaceous sandstones of the Kootenai formation at Elk Valley (Southeastern British Columbia) and Mt Allan (Southwestern Alberta). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1425-1435.
- ISHIZUKA, H. (1991). Pumpellyite from zeolite facies metabasites of the Horokanai ophiolite in the Kamuikotan zone, Hokkaido, Japan. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 107, 1-7.
- ISLAM, A.K.M.E. y LOTSE, E.G. (1986). Quantitative mineralogical analysis of some Bangladesh soils with X-ray, ion exchange and selective dissolution techniques. *Clay Minerals*, 21, 31-42.
- JANOTS, E., NEGRO, F., BRUNET, F., GOFFÉ, B., ENGI, M. y BOUYBAOUËNE, M.L. (2006). Evolution of the REE mineralogy in HP-LT metapelites of the Sebide complex, Rif, Morocco: Monazite stability and geochronology. *Lithos*, 87, 214-234.
- JIANG, W.T. y PEACOR, D.R. (1991). Transmission electron microscopic study of the kaolinitization of muscovite. *Clays and Clay Minerals*, 39, 1-13.

- JIMÉNEZ MILLÁN J., VÁZQUEZ, M. y VELILLA, N. (2007). Deformation promoted defects and retrograde chloritization of biotite in slates from a shear zone, southern Iberian massif, SE Spain. *Clays and Clay Minerals*, 55, 285-295.
- JOWETT, E.C. (1991). Fitting iron and magnesium into the hydrothermal chlorite geothermometer. *GAC/MAC/SEG Joint Annual Meeting (Toronto, May 27-29, 1991), Program with Abstracts*, 16, A62.
- KISCH, H.J. (1983). Mineralogy and petrology of burial diagenesis (Burial metamorphism) and incipient metamorphism in clastic rocks. En: "Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks". G. Larsen y G.V. Chilingar editores. *Elsevier, Amsterdam*, 289-494.
- KISCH, H.J. (1990). Calibration of the anchizone: a critical comparison of illite "Crystallinity" scales used for definition. *Journal of Metamorphic Geology*, 8, 31-46.
- KISCH, H.J. (1991). Illite crystallinity; recommendations on sample preparation, X-ray diffraction settings, and interlaboratory samples. *Journal of Metamorphic Geology*, 9, 665-670.
- KISCH, H.J. y TILDEN, R. (2004). K-mica b_0 geobarometry in very-low-grade HP/LT metamorphic metapelites: the Phyllite-Quartzite Unit of eastern Crete (Extended abstract). *5th International Symposium on Eastern Mediterranean Geology, Thessaloniki-Greece, 14-20 April 2004, Proceedings*, 1, 111-113.
- KISCH, H.J., ÁRKAI, P. y BRIME, C. (2004). On the calibration of the illite Kübler index (illite "crystallinity"). *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 84, 323-331.
- KISCH, H.J., SASSI, R. y SASSI, F.P. (2006). The b_0 lattice parameter and chemistry of phengites from HP/LT metapelites. *European Journal of Mineralogy*, 18, 207-222.
- KNIPE, R.J. (1981). The interaction of deformation and metamorphism in slates. *Tectonophysics*, 78, 249-272.
- KORNPORST, J. (1966). La chaîne du Haouz de la Hafa Queddana au col d'Azlu d'Arabia. *Notes et Mémoires du Service Géologique du Maroc*, 184, 9-40.
- KORNPORST, J. (1971). Contribution à l'étude pétrographique et structurale de la zone interne du Rif. *Tesis, Paris*, 367pp.
- KORNPORST, J. (1974). Contribution à l'étude pétrographique et structurale de la zone interne du Rif (Maroc septentrional). *Notes et Mémoires du Service Géologique du Maroc*, 251, 256 pp.
- KORNPORST, J. y DURAND-DELGA, M. (1985). Carte géologique du Rif. Sebta. Échelle 1:50000. Feuille NI-30-XIX-4c. *Notes et Mémoires du Service Géologique du Maroc*, 297.

- KRENN, K., KAINDL, R. y HOINKES, G. (2004). Pumpellyite in metapelites of the Schneeberg Complex (Eastern Alps, Austria): A relict of the eo-Alpine prograde P-T path?. *European Journal of Mineralogy*, 16, 661-669.
- KRETZ, R. (1994). Metamorphic Crystallization. *John Wiley y Sons, Chichester, New York*, 507 pp.
- KRUMM, S. (1999). Simulation of XRD patterns from oriented clay minerals with WinStruct. *Computers & Geoscience*, 25, 501-509.
- KRUMM, S. y BUGGISCH, W. (1991). Sample preparation effects on illite Crystallinity measurement: grain-size gradation and particle orientation. *Journal of Metamorphic Geology*, 9, 671-677.
- KÜBLER, B. (1968). Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite. *Bulletin du Centre de Recherches, Pau-SNPA*, 2, 385-397.
- LANSON, B., BEAUFORT, D., BERGER, G., BARADAT, J. y LACHARPAGNE, J.C. (1996). Illitization of diagenetic kaolinite-to-dickite conversion series; late-stage diagenesis of the Lower Permian Rotliegend Sandstone reservoir, offshore of the Netherlands. *Journal of Sedimentary Research*, 66, 501-518.
- LANSON, B., BEAUFORT, D., BERGER, G., BAUER, A., CASSAGNABÈRE, J.C. y MEUNIER, A. (2002). Authigenic kaolin and illitic minerals during burial diagenesis of sandstones: a review. *Clay Minerals*, 37, 1-22.
- LÁZARO, C., RUIZ CRUZ, M.D. y SANZ DE GALDEANO, C. (2003). Características metamórficas del Triásico Maláguide en las unidades intermedias del sector de Diezma (Sierra Arana, Cordillera Bética). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 26, 123-136.
- LEONI, L., SARTORI, F. y TAMPONI, M. (1998). Compositional variation in K-white micas and chlorites coexisting in Al-saturated metapelites under late diagenetic to low-grade metamorphic conditions (Internall Liguride units, Northern Apeninnes, Italy). *European Journal of Mineralogy*, 10, 1321-1339.
- LI, G., JIANG, W.T. y PEACOR, D.R. (1992). Metastable intermediate Na/K micas in hydrothermally altered metabasites and metamorphosed pelites from Wales. Geological Society of America, *Abstract with Programs*, 31, A72.
- LI, G., PEACOR, D.R., MERRIMAN, R.J. y ROBERTS, B. (1994a). The diagenetic to low-grade metamorphic evolution of matrix white micas in the system muscovite-paragonite in a mudrock from central Wales, United Kingdom. *Clays and Clay Minerals*, 42, 369-381.
- LI, G., PEACOR, D.R., MERRIMAN, R.J., ROBERTS, B., y VAN DER PLUIJM, B.A. (1994b). TEM and AEM constraints on the origin and significance of chlorite-mica stacks in slates: an example from Central Wales, U.K. *Journal of Structural Geology*, 16, 1139-1157.

- LIU, J.G. (1979): Zeolite facies metamorphism of basaltic rocks from the East Taiwan Ophiolite. *American Mineralogist*, 64, 1-14.
- LIU, J.G., MARUYAMA, S. y CHO, M. (1987). Very low-grade metamorphism of volcanic and volcanoclastic rocks-mineral assemblages and mineral facies. En: Low Temperature Metamorphism, M. Frey (Ed). *Blackie and Son Ltd., Glasgow and London*, 59-113.
- LIVI, K.J.T., VEBLEN, D.R., FERRY, J.M. y FREY, M. (1997). Evolution of 2:1 layered silicates in low-grade metamorphosed Liassic shales of Central Switzerland. *Journal of Metamorphic Geology*, 15, 323-344.
- LIVI, K.J.T., FERRY, J.M. VEBLEN, D.R., FREY, M. y CONNOLLY, J.A.D. (2002). Reactions and physical conditions during metamorphism of Liassic aluminous black shales and marls in central Switzerland. *European Journal of Mineralogy*, 14, 647-672.
- LIVI, K.J.T., CHRISTIDIS, G.E., ÀRKAI, P. y VEBLEN, D.R. (2008). White mica domain formation: A model for paragonite, margarite, and muscovite formation during prograde metamorphism. *American Mineralogist*, 93, 520-527.
- LØNOY, A., AKSELEN, J. y RONNING, K. (1986). Diagenesis of a deeply buried sandstone reservoir: Hild Field, Northern North Sea. *Clay Minerals*, 21, 497-511.
- LÓPEZ-MUNGUIRA, A., NIETO, F. y MORATA, D. (2002). Chlorite composition and geothermometry: a comparative HRTEM/AEM-EMPA-XRD study of Cabriam Basic lavas from the Ossa Morena Zone, SW Spain. *Clay Minerals*, 37, 267-281.
- LUCCHETTI, G., CABELLA, R. y CORTESOGNO, L. (1990). Pumpellyites and coexisting minerals in different low-grade metamorphic facies of Liguria, Italy. *Journal of Metamorphic Geology*, 8, 539-550.
- MAATÉ, A. (1984). Etude géologique de la couverture mésozoïque et cénozoïque des unités Ghomarides au Nord de Tétouan (Rif interne, Maroc.). *Thèse de Doctorat, Université du Toulouse III*, 161 pp.
- MÄKEL, G.H. (1985). The geology of the Maláguide complex and its bearing on the geodynamic evolution of the Betic-Rif orogen (Southern Spain and Northern Morocco). *Gua Papers of Geology*, 22, 263 pp.
- MARES, V.M. y KRONENBERG, A.K. (1993). Experimental deformation of muscovite. *Journal of Structural Geology*, 15, 1061-1075.
- MARIANI, E., BRODIE, K.H. y RUTTER, E.H. (2006). Experimental deformation of muscovite shear zones at high temperatures under hydrothermal conditions and the strength of phyllosilicate-bearing faults in nature. *Journal of Structural Geology*, 28, 1569-1587.
- MARIN, A., FALLOT, P. y BLUMENTHAL, M. (1932). Sur la constitution d'ensemble de la chaîne calcaire du Rif espagnol de Ceuta à Punta Pescadores. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences du Paris*, 196, 871pp.

- MARTÍN ALGARRA, A. (1987). Evolución geológica alpina del contacto entre las Zonas Internas y las Zonas Externas de la Cordillera Bética. *Tesis Universidad de Granada*, 1171 pp.
- MARTÍN-ALGARRA, A., SOLÉ DE PORTA, N. y MAATÉ, A. (1995). El Triásico del Maláguide-Gomáride (Formación Saladilla, Cordillera Bética Occidental y Rif Septentrional): Nuevos datos sobre estratigrafía y significado paleogeográfico. *Cuadernos de Geología Ibérica*, 19, 249-278.
- MARTÍN-ALGARRA, A., MESSINA, A., PERRONE, V., RUSSO, S., MAATÉ, A. y MARTÍN-MARTÍN, M. (2000). A lost realm in the Internal Domains of the Betic-Rif orogen (Spain and Morocco): evidence from conglomerates and consequences for Alpine geodynamic evolution. *The Journal of Geology*, 108, 447-467.
- MASSONNE, H.J. y SCHREYER, W. (1987). Phengite geobarometry based on the limiting assemblage with K-feldspar, phogopite, and quartz. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 96, 212-224.
- MASSONNE, H.J. y WILLNER, A.P. (2008). Phase relations and dehydration behaviour of psammopelite and mid-ocean ridge basalt at very-low-grade to low-grade metamorphic conditions. *European Journal of Mineralogy*, 20, 867-879.
- MÉGARD, F. (1969). La partie orientale du massif des Bokoyas. *Notes et Mémoires du Service Géologique du Maroc*, 194, 123-198.
- MERRIMAN, R.J. y FREY, M. (1999). Patterns of very low-grade metamorphism in metapelitic rocks. En: "Low-grade metamorphism". M. Frey y D. Robinson editores. *Blackwell Science, Oxford, U.K.*, 61-107.
- MERRIMAN, R.J. y PEACOR, D.R. (1999). Very low-grade metapelites: mineralogy, microfabrics and measuring reaction progress. En: "Low-grade metamorphism". M. Frey y D. Robinson editores. *Blackwell Science, Oxford, U.K.*, 10-60.
- MERRIMAN, R.J., ROBERTS, B. y PEACOR, D.R. (1990). A transmission electron microscope study of white mica crystallite size distribution in a mudstone to slate transitional sequence, North Wales, UK. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 106, 27-40.
- MICHARD, A., GOFFÉ, B., BOUYBAOUÈNE, M.L. y SADDIQI, O. (1997). Late Hercynian-Mesozoic thinning in the Alboran domain: metamorphic data from the northern Rif, Morocco. *Terra Nova*, 9, 171-174.
- MICHARD, A., NEGRO, F., SADDIQI, O., BOUYBAOUÈNE, M.L., CHALOUAN, A., MONTIGNY, R. y GOFFÉ, B. (2006). Pressure-temperature-time constraints on the Maghrebide mountain building: evidence from the Rif-Betic transect (Morocco, Spain), Algerian correlations, and geodynamic implications. *Comptes Rendus Géoscience*, 338, 92-114.

- MILLIARD, Y. (1959a). Sur l'existence du permien dans le massif paléozoïque interne du Rif (Maroc). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences du Paris*, 249, 1051-1052.
- MILLIARD, Y. (1959b). Les massifs métamorphiques et ultrabásiques de la zone paléozoïque interne du Rif (Maroc). *Notes et Mémoires du Service Géologique du Maroc*, 18, 147, 125-160.
- MISRA, S. y BURG, J.P. (2012). Mechanics of kink-bands during torsion deformation of muscovite aggregate. *Tectonophysics*, 548-549, 22-23.
- MORRISON, S.J. y PARRY, W.T. (1986). Dioctahedral corrensite from Permian red beds, Lisbon Valley, Utah. *Clays and Clay Minerals*, 34, 613-624.
- NEGRO, F., BEYSSAC, O., GOFFÉ, B., SADDIGI, O. y BOUYBAOUÈNE, L. (2006). Thermal structure of the Alboran domain in the Rif (northern Morocco) and the western Betics (southern Spain). Constraints from Raman spectroscopy of carbonaceous material. *Journal of Metamorphic Geology*, 24, 309-327.
- NIETO, F. (1983). Las cloritas de las Cordilleras Béticas. *Tesis doctoral, Universidad de Granada*, 249 pp.
- NIETO, F. (2002). Characterization of coexisting NH_4^- and K-micas in very low-grade metapelites. *American Mineralogist*, 87, 205-216.
- NIETO, F. y RODRÍGUEZ GALLEGO, M. (2000). Glosario de términos más empleados en microscopía electrónica. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 23, 59-64.
- NIETO, F., ORTEGA-HUERTAS, M., PEACOR, D.R. y AROSTEGUI, J. (1996). Evolution of illite/smectite from early diagenesis through incipient metamorphism in sediments of the Basque-Cantabrian Basin. *Clays and Clay Minerals*, 44, 304-323.
- NISHIMURA, Y., COOMBS, D.S., LANDIS, C.A. y TETSUMARU, I.A. (2000). Continuous metamorphic gradient documented by graphitization and K-Ar age, Southeast Otago, New Zealand. *American Mineralogist*, 85, 1625-1636.
- OLIVES, J., AMOURIC, M., FOUQUET, C.D. y BARONNET, A. (1983). Interlayering and interlayer slip in biotite as seen by HRTEM. *American Mineralogist*, 68, 754-758.
- OOTEMAN, A., FERROW, E.A. y LINDH, A. (2003). An electron microscopy study of deformation microstructures in granitic mylonites from southwestern Sweden, with special emphasis on the micas. *Mineralogy and Petrology*, 78, 255-268.
- PADAN, A., KISCH, H.J. y SHAGAM, R. (1982). Use of the lattice parameter b_0 of dioctahedral illite/muscovite for the characterization of P/T gradients of incipient metamorphism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 79, 85-95.
- PAQUET, J. (1969). Étude géologique de l'Ouest de la province de Murcie (Espagne). *Mémoires de la Société Géologique de France*, 111, 48, 270 pp.

- PARADIS, S., VELDE, B. y NICOT, E. (1983). Chloritoid-pyrophyllite-rectorite rocks from Brittany, France. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 83, 342-347.
- PASSAGLIA, E. y GOTTARDI, G. (1973). Crystal chemistry and nomenclature of pumpellyites and julgoldites. *The Canadian Mineralogist*, 12, 219-233.
- PEACOR, D.R. (1992). Diagenesis and low-grade metamorphism of shales and slates. En: Minerals and reactions at the atomic scales: Transmission Electron Microscopy. P.R. Buseck editor. *Reviews Mineral, Mineral Society of America*, 27, 113-140.
- PETTIJOHN, F.J. (1975). Sedimentary Rocks. Harper y Row editores, New York, 628 pp.
- PETTIJOHN, F.J., POTTER, P. y SIEVER, R. (1987). Sand and sandstone. Springer-Verlag, New York. 518 pp.
- POTEL, S., SCHMIDT, S.T.H. y de CAPITANI, C.H. (2002). Composition of pumpellyite, epidote and chlorite from New Caledonia. How important are metamorphic grade and whole-rock composition?. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 82, 229-252.
- POWELL, R., HOLLAND, T.J.B. y WORLEY, B. (1998). Calculating phase diagrams involving solid solutions via non-linear equations, with examples using THERMOCALC. *Journal of Metamorphic Geology*, 16, 577-588.
- PUGA, E., DIAZ DE FEDERICO, A. y NIETO, J.M. (2002). Tectonostratigraphic subdivision and petrological characterization of the deepest complexes of the Betic zone: a review. *Geodinámica Acta*, 15, 23-43.
- RADOSLOVICH, E.W. (1962). The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates. II. Regression relations. *American Mineralogist*, 47, 617-636.
- RADOSLOVICH, E.W. y NORRISH, K. (1962). The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates. I. Some structural considerations. *American Mineralogist*, 47, 599-616.
- REYNOLDS, R.C. (1985). NEWMOD – A computer program for calculation of one-dimensional X-ray diffraction patterns of mixed-layered clays. 8 Brook Rd., Hanover, N.H., U.S.A.
- RIEDER, M., GUIDOTTI, C.V., SASSI, F.P. y WEISS, Z. (1992). Muscovites: d_{060} versus $d_{060,33-1}$ spacing: its use for geobarometric purposes. *European Journal of Mineralogy*, 47, 843-845.
- ROBERTS, B. y MERRIMAN, R.J. (1985). The distinction between Caledonian burial and regional metamorphism in metapelites from North Wales: an analysis of isocryst patterns. *Journal of the Geological Society London*, 142, 189-200.
- ROBINSON, D. y BEVINS, R.E. (1986). Incipient metamorphism in the Lower Paleozoic marginal basin of Wales. *Journal of Metamorphic Geology*, 4, 101-113.

- ROBINSON, D. y BEVINS, R.E. (1999). Patterns of regional low-grade metamorphism in metabasites. En: "Low-Grade Metamorphism". M. Frey y D. Robinson editores, *Blackwell Science, Oxford, UK*, 143-168.
- ROBINSON, D., BEVINS, R.E., AGUIRRE, L. y VERGARA, M. (2004). A reappraisal of episodic burial metamorphism in the Andes of central Chile. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 146, 513-528.
- ROUX, J. y HOVIS, G.L. (1996). Thermodynamic mixing models for muscovite-paragonite solutions based on solution calorimetric and phase equilibrium data. *Journal of Petrology*, 37, 1241-1254.
- RUIZ CRUZ, M.D. (1996). Criterios mineralógicos empleados en el análisis del Permotrias Maláguide. *Cuadernos de Geología Ibérica*, 20, 37-59.
- RUIZ CRUZ, M.D. (2007). Genesis and evolution of the kaolin-group minerals during the diagenesis and the beginning of metamorphism. En: "Diagenesis and Low-Temperature Metamorphism. Theory, Methods and Regional Aspects". F. Nieto y J. Jiménez-Millán editores. *Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía*, 3, 41-52.
- RUIZ CRUZ, M.D. (2008). Na-bearing white micas from Triassic rocks of the transition between the Maláguide and Alpujárride Complexes (Betic Cordillera, Spain). *Clays and Clay Minerals*, 56, 344-358.
- RUIZ CRUZ, M.D. y ANDREO, B. (1996). Genesis and transformation of dickite in permo-triassic sediments (Betic Cordilleras, Spain). *Clay Minerals*, 31, 133-152.
- RUIZ CRUZ, M.D. y MORENO REAL, L. (1993). Diagenetic kaolinite/dickite (Betic Cordilleras, Spain). *Clays and Clay Minerals*, 41, 570-579.
- RUIZ CRUZ, M.D. y RODRÍGUEZ JIMÉNEZ, P. (2002). Correlation between crystallochemical parameters of phyllosilicates and mineral facies in very low-grade metasediments of the Betic Cordilleras, Spain: a synthesis. *Clay Minerals*, 37, 169-185.
- RUIZ CRUZ, M.D. y SANZ DE GALDEANO, C. (2005). Compositional and structural variation of sudoite from the Betic Cordillera (Spain): A TEM/AEM study. *Clays and Clay Minerals*, 53, 639-652.
- RUIZ CRUZ, M.D. y SANZ DE GALDEANO, C. (2010) Factors controlling the evolution of mineral assemblages and illite crystallinity in paleozoic to triassic sequences from the transition between Maláguide and Alpujárride complexes (Betic Cordillera, Spain): the significance of tobelite. *Clays and Clay Minerals*, 58, 4, 558-572.
- RUIZ CRUZ, M.D., SANZ DE GALDEANO, C. y LÁZARO, C. (2005). Metamorphic evolution of Triassic rocks from the transition zone between the Maláguide and Alpujárride complexes (Betic Cordilleras, Spain). *European Journal of Mineralogy*, 17, 81-91.

- RUIZ CRUZ, M.D., FRANCO, F., SANZ DE GALDEANO, C. y NOVÁK, J.K. (2006). Evidence of contrasting low-grade metamorphic conditions from clay mineral assemblages in Triassic Alpujárride-Málagaide transitional units in the Betic Cordilleras, Spain. *Clay Minerals*, 41, 619-636.
- SÁNCHEZ-NAVAS, A. y GALINDO-ZALDÍVAR, J. (1993). Alteration and deformation microstructures of biotite from plagioclase-rich dykes (Ronda Massif, S. Spain). *European Journal of Mineralogy*, 5, 245-256.
- SANZ DE GALDEANO, C. (1997). La Zona Interna Bético-Rifeña. *Universidad de Granada, Colección Monográficas del Sur*, 316 pp.
- SANZ DE GALDEANO, C., DELGADO, F. y LÓPEZ-GARRIDO, A.C. (1995a). Unidades Alpujárrides y Málagauides al NE de Granada (Cordillera Bética). *Geogaceta*, 18, 27-29.
- SANZ DE GALDEANO, C., DELGADO, F. y LÓPEZ-GARRIDO, A.C. (1995b). Estructura del Alpujárride y del Málagaide al NW de Sierra Nevada (Cordillera Bética). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 8, 239-250.
- SANZ DE GALDEANO, C., LÓPEZ GARRIDO, A.C. y ANDREO, B. (1999). The stratigraphic and tectonic relationships of the Alpujárride and Málagaide complexes in the western Betic Cordillera (Casares, prov. Of Málaga, South Spain). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*, 328, 113-119.
- SANZ DE GALDEANO, C., ANDREO, B., GARCÍA TORTOSA, F.J. y LÓPEZ GARRIDO, A.C. (2001). The Triassic palaeogeographic transition between the Alpujárride and Málagaide complexes. Betic-Rif Internal Zone (S Spain, N Morocco). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 167, 157-173.
- SANZ DE GALDEANO, C., DELGADO, F., LÓPEZ GARRIDO, A.C. y MARTÍN-ALGARRA, A. (1995c). Appartenance Alpujárride proposée de l'unité de la Mora au NE de Grenada (Cordillère bétique, Espagne). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*, 321 (IIa), 893-900.
- SASSI, F.P. (1972). The petrologic and geologic significance of b_0 values of potassic white micas in low-grade metamorphic rocks. An application to the Eastern Alps. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 18, 105-113.
- SASSI, F.P. y SCOLARI, A. (1974). The b_0 value of the potassic white micas as a barometric indicator in low-grade metamorphism of pelitic schists. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 45, 143-152.
- SASSI, F.P., GUIDOTTI, C.V., RIEDER, M. y DE PIERI, R. (1994). On the occurrence of metamorphic $2M_1$ phengites: some thoughts on polytypism and crystallization conditions of $3T$ phengites. *European Journal of Mineralogy*, 6, 151-160.

- SCHIFFMAN, P. y DAY, D.W. (1999). Petrological methods for the study of very low-grade metabasites. En: "Low-grade metamorphism". M. Frey y D. Robinson editores. *Blackwell Science, Oxford, UK*, 108-142.
- SCHNEIDER, H. (1978). Investigations on the deformation of experimentally stock-loaded biotites using X-ray single crystal diffraction techniques. *Mineralogical Magazine*, 42, 41-44.
- SCHULTZ, L.G. (1964). Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. *United States. Geological Survey, Professional Paper*, 391-C, 31 pp.
- SCHUMACHER, J.C. (1997). The estimation of the proportions of ferric iron in the electron-microprobe analysis of amphiboles. *The Canadian Mineralogist*, 35, 238-246.
- SPEAR, F.S. (1993). Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths. *Mineralogical Society of America, Washington, D.C.*, 799 pp.
- SPRINGER, R.K., DAY, H.W. y BEIERSDORFER, R.E. (1992). Prehnite-pumpellyite to greenschist facies transition, Smartville Complex, near Auburn, California. *Journal of Metamorphic Geology*, 10, 147-170.
- STOCH, L. y SIKORA, W. (1976). Transformations of micas in the process of kaolinitization of granites and gneisses. *Clays and Clay Minerals*, 24, 156-162.
- SUGIMORI, H., IWATSUKI, T. y MURAKAMI, T. (2008). Chlorite and biotite weathering, Fe²⁺-rich corrensite formation, and Fe behaviour under low P_{O2} conditions and their implication for Precambrian weathering. *American Mineralogist*, 93, 1080-1089.
- THEYE, T., SEIDEL, E. y VIDAL, O. (1992). Carpholite, sudoite, and chloritoid in low-grade high-pressure metapelites from Crete and the Peloponnese, Greece. *European Journal of Mineralogy*, 4, 487-508.
- THOMPSON, J.B. (1955). The thermodynamic basis for the mineral facies concept. *American Journal of Science*, 253, 65-103.
- VAN BEMMELEN, R.W. (1927). Bijdrage tot de geologie der Betische Ketens in de province Granada. *Tesis E.T.S., Delft*, 176 pp.
- VELDE, B. (1965a). Experimental determination of muscovite polymorph stabilities. *American Mineralogist*, 50, 436-449.
- VELDE, B. (1965b). Phengite micas: Synthesis, stability and natural occurrence. *American Journal of Science*, 263, 886-913.
- VELDE, B. (1967). Si⁺⁴ content of natural phengites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 14, 250-258.
- VELDE, B. (1980). Cell dimensions, polymorph type, and infrared spectra of synthetic white micas: the importance of ordering. *American Mineralogist*, 65, 1277-1282.

- VERNON, R.H. (1977). Microfabric of mica aggregates in partly recrystallized biotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 61, 176-185.
- VIDAL, O. y PARRA, T. (2000). Exhumation paths of high pressure metapelites obtained from local equilibria for chlorite-phengite assemblages. *Geological Journal*, 35, 139-161.
- VIDAL, O., GOFFÉ, B. y THEYE, T. (1992). Experimental study of the stability of sudoite and magnesiocarpholite and calculation of a new petrogenetic gird for the system FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *Journal of Metamorphic Geology*, 10, 603-614.
- VIDAL, O., GOFFÉ, B., BOUSQUET, R. y PARRA, T. (1999). Calibration and testing of an empirical chloritoid-chlorite Mg-Fe exchange thermometer and thermodynamic data for daphnite. *Journal of Metamorphic Geology*, 17 25-39.
- VIDAL, O., DE ANDRADE, V., LEWIN, E., MUÑOZ, M., PARRA, T., y PASCARELLI, S. (2006). P-T-deformation-Fe³⁺/Fe²⁺ mapping at the thin section scale and comparison with XANES mapping: application to a garnet-bearing metapelite from the Sambagawa metamorphic belt (Japan). *Journal of Metamorphic Geology*, 24, 669-683.
- WANG, G.F. y BANNO, S. (1987). Non-stoichiometry of interlayer cations in micas from low- to middle- grade metamorphic rocks in the Ryoke and the Sanbagawa belts, Japan. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 97, 313-319.
- WANG, H., FREY, M. y STERN, W.B. (1996). Diagenesis and metamorphism of clay minerals in the Helvetic Alps of Eastern Switzerland. *Clays and Clay Minerals*, 44, 96-112.
- WARR, L.N. y FERREIRO MÄHLMANN, R. (2015). Recommendations for Kübler Index standardization. *Clay Minerals*, 50, 283-286.
- WARR, L.N. y RICE, H.N. (1994). Interlaboratory standardization and calibration of clay mineral crystallinity and crystallite size data. *Journal of Metamorphic Geology*, 12, 141-152.
- WHITNEY, D.L. y EVANS, B.W. (2010). Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 95, 185-187.
- WILDI, W. (1983). La chaîne Tello-Rifaine (Algérie, Maroc, Tunisie): structure, stratigraphie et évolution du Trias au Miocène. *La Revue de Géographie physique et de Géologie Dynamique*, 24, 3, 201-297.
- WINKLER, H.G.F. (1975). Petrogenesis of Metamorphic Rocks. *Springer-Verlang New York Heidelberg Berlin edition*. 334 pp.
- YAU, Y.C., PEACOR, D.R. y McDOWELL, S.D. (1987). Smectite-to-illite reactions in Salton Sea shales: A transmission and analytical electron microscopy study. *Journal of Sedimentary Research*, 57, 335-342.
- ZAGHLOUL, M.N., CRITELLI, S., PERRI, F., MONGELLI, G., PERRONE, V., SONNINO, M., TUCKER, M., AIELLO, M. y VENTIMIGLIA, C. (2010). Depositional systems,

- composition and geochemistry of Triassic rifted-continental margin redbeds of the Internal Rif Chain, Morocco. *Sedimentology*, 57, 312-350.
- ZECK, H.P. (2004). Rapid exhumation in the alpine belt of the Betic-Rif (W Mediterranean): Tectonic extrusion. *Pure and Applied Geophysics*, 161, 477-487.
- ZEN, E-AN (1974). Prehnite- and pumpellyite-bearing mineral assemblages, west side of Appalachian metamorphic belt, Pennsylvania to Newfoundland. *Journal of Petrology*, 15, 197-242.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

APÉNDICE I. LOCALIZACIÓN DE LAS MUESTRAS Y ENSAYOS REALIZADOS



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Unidad	Muestra	Localización Zona. DMS	Litología	XRD	XRF	MICROSCOPIA OPTICA	SEM	EMPA	TEM
GOMÁRIDE SUPERIOR (N) Beni Hozmar	BH-1	Fnideq. N35° 49' 19.7" W05° 27' 18.6"	Arenisca roja	x					
	BH-2	Fnideq. N35° 49' 19.7" W05° 27' 18.6"	Arenisca parda	x					
	BH-3	Fnideq. N35° 49' 19.7" W05° 27' 18.6"	Arenisca roja	x		x	x		
GOMÁRIDE MEDIO (N) Koudiat Tizian	MG-40	Fnideq. N35° 51' 5.6" W05° 26' 19.8"	Arenisca clara	x		x	x		
	MG-41	Fnideq. N35° 51' 5.6" W05° 26' 19.8"	Arenisca roja	x					
	MG-42	Fnideq. N35° 51' 5.6" W05° 26' 19.8"	Arenisca roja	x					
	MG-43	Fnideq. N35° 51' 5.6" W05° 26' 19.8"	Arenisca anaranjada	x					
	MG-44	Fnideq. N35° 51' 5.6" W05° 26' 19.8"	Lutita roja	x	x				x
	MG-45	Fnideq. N35° 51' 6.3" W05° 26' 18.1"	Arenisca roja	x					
	MG-46	Fnideq. N35° 51' 6.3" W05° 26' 18.1"	Arenisca roja	x	x				
	MG-47	Fnideq. N35° 51' 7.2" W05° 26' 16.1"	Arenisca roja	x	x	x			
	MG-48	Fnideq. N35° 51' 9.9" W05° 26' 11.2"	Siltita roja	x	x				
	MG-49	Fnideq. N35° 51' 9.9" W05° 26' 11.2"	Arenisca roja-violácea	x	x	x	x		
	MG-50	Fnideq. N35° 51' 9.9" W05° 26' 11.2"	Arenisca roja-violácea	x	x				
	MG-51	Fnideq. N35° 51' 11.2" W05° 26' 10.2"	Arenisca roja-violácea	x					
	MG-52	Fnideq. N35° 51' 11.2" W05° 26' 10.2"	Conglomerado rojo	x		x	x		
GOMÁRIDE INFERIOR (N) Aakaili	MG-56	Fnideq. N35° 51' 50.3" W05° 25' 59.3"	Arenisca violácea	x		x	x		x
	MG-57	Fnideq. N35° 51' 50.3" W05° 25' 59.3"	Lutita roja-violácea	x	x				
FEDERICO SUPERIOR (N) Tizgarin	MG-38	Fnideq. N35° 52' 27.6" W05° 24' 12.9"	Arenisca rosa	x		x			
	MG-37	Fnideq. N35° 52' 33.3" W05° 24' 07.8"	Filita-Lutita roja-violácea	x	x				
	MG-36	Fnideq. N35° 52' 35.0" W05° 24' 04.7"	Conglomerado claro	x		x	x		
	MG-35	Fnideq. N35° 52' 35.6" W05° 24' 03.2"	Filita-Lutita roja-violácea	x	x				
	MG-34	Fnideq. N35° 52' 35.6" W05° 24' 03.2"	Arenisca amarilla	x	x	x	x		
FEDERICO MEDIO (N) Boquete de Anyera	MG-23f	Fnideq. N35° 52' 31.6" W05° 23' 40.0"	Filita violácea	x	x	x	x	x	
	MG-23	Fnideq. N35° 52' 31.6" W05° 23' 40.0"	Segregación de cuarzo	x		x	x		
	MG-22	Fnideq. N35° 52' 31.6" W05° 23' 40.0"	Filita verde	x	x				
	MG-21	Fnideq. N35° 52' 31.6" W05° 23' 40.0"	Filita violácea	x	x	x	x	x	x
	MG-11	Ceuta. N35° 53' 56.0" W05° 21' 57.3"	Filita azul humo	x	x				
	MG-11"	Ceuta. N35° 53' 56.0" W05° 21' 57.3"	Segregación de cuarzo	x		x	x		
	MG-11'	Ceuta. N35° 53' 56.0" W05° 21' 57.3"	Cuarcita blanca	x	x	x	x	x	
	MG-7	Ceuta. N35° 53' 48.0" W05° 21' 59.0"	Cuarcita blanca	x	x	x	x	x	
	MG-8	Ceuta. N35° 53' 49.0" W05° 21' 59.0"	Filita azul-verdoso	x	x				
	MG-9	Ceuta. N35° 53' 49.2" W05° 21' 59.1"	Filita azul-verdoso	x	x				
	MG-10	Ceuta. N35° 53' 49.2" W05° 21' 59.3"	Filita azul humo	x	x				

Unidad	Muestra	Localización Zona.DMS	Litología	XRD	XRF	LAMINA DELGADA	SEM	EMPA	TEM
FEDERICO INFERIOR Beni Mezala-2 norte	MG-61	Fnideq. N35° 52' 24.5" W05° 23' 28.6"	Cuarcita blanca	x		x	x		
	MG-62	Fnideq. N35° 52' 23.4" W05° 23' 26.7"	Filita azul humo	x	x	x	x	x	x
FEDERICO INFERIOR Beni Mezala-1 norte	MG-63	Fnideq. N35° 52' 09.9" W05° 23' 09.2"	Esquisto gris	x		x	x		
	MG-63'	Fnideq. N35° 52' 09.9" W05° 23' 09.2"	Segregación de cuarzo	x		x	x		
	MG-64	Fnideq. N35° 52' 09.4" W05° 23' 08.2"	Esquisto negro	x	x	x	x		
	MG-65	Fnideq. N35° 52' 09.6" W05° 23' 07.8"	Esquisto azul humo	x	x	x	x		x
	MG-19	Ceuta. N35° 54' 51.1" W05° 22' 31.7"	Cuarcita amarilla	x	x	x	x		
	MG-18	Ceuta. N35° 54' 51.1" W05° 22' 31.7"	Esquisto claro	x	x	x	x		x
	RMG-18	Ceuta. N35° 54' 51.1" W05° 22' 31.7"	Esquisto claro	x		x	x	x	x
	RMG-18v	Ceuta. N35° 54' 51.1" W05° 22' 31.7"	Segregación de cuarzo	x		x	x		x
	MG-18'	Ceuta. N35° 54' 51.1" W05° 22' 31.7"	Esquisto claro	x	x				
	MG-17	Ceuta. N35° 54' 46.6" W05° 22' 35.0"	Filita azul oscuro	x					
	MG-16	Ceuta. N35° 54' 46.6" W05° 22' 35.0"	Filita azul oscuro	x					
	MG-15	Ceuta. N35° 54' 46.6" W05° 22' 35.0"	Filita azul oscuro	x	x	x	x		
	MG-14	Ceuta. N35° 54' 36.4" W05° 22' 29.1"	Filita azul oscuro	x	x	x	x	x	x
	MG-14'	Ceuta. N35° 54' 36.4" W05° 22' 29.1"	Segregación de cuarzo	x	x	x	x	x	
	MG-13	Ceuta. N35° 54' 28.4" W05° 22' 26.6"	Filita azul oscuro	x	x			x	
	MG-13' (v1)	Ceuta. N35° 54' 28.4" W05° 22' 26.6"	Segregación de cuarzo	x	x	x	x	x	
	MG-13' (v2)	Ceuta. N35° 54' 28.4" W05° 22' 26.6"	Segregación de cuarzo	x	x	x	x	x	
	RMG-13Df	Ceuta. N35° 54' 28.4" W05° 22' 26.6"	Filita azul oscuro	x	x	x	x	x	
	RMG-13Fv	Ceuta. N35° 54' 28.4" W05° 22' 26.6"	Segregación de cuarzo y plagioclasa	x	x	x	x	x	
	RMG-13Af	Ceuta. N35° 54' 28.4" W05° 22' 26.6"	Filita azul oscuro	x	x	x	x	x	
	RMG-13Av	Ceuta. N35° 54' 28.4" W05° 22' 26.6"	Segregación de cuarzo y cianita	x	x	x	x	x	
	MG-12	Ceuta. N35° 54' 22.6" W05° 22' 15.8"	Cuarcita	x		x	x		
FEDERICO INFERIOR Beni Mezala sur	MP-107	Bou Ahmed. N35°15'30.1" W05° 0' 14.5"	Filita azul humo	x	x	x	x	x	x
	MP-108	Bou Ahmed. N35°15'30.1" W05° 0' 14.5"	Filita azul humo	x	x	x	x	x	
	MP-109A	Bou Ahmed. N35°15'30.1" W05° 0' 14.5"	Filita-esquisto azul humo	x	x	x	x		
	MP-109B	Bou Ahmed. N35°15'30.1" W05° 0' 14.5"	Esquisto azul humo	x	x	x	x	x	
	MP-109C	Bou Ahmed. N35°15'30.1" W05° 0' 14.5"	Segregación de cuarzo y cianita	x		x	x	x	
	MP-109C PB	Bou Ahmed. N35°15'30.1" W05° 0' 14.5"	Segregación de cuarzo y cianita	x		x	x	x	x

APÉNDICE II. ÍNDICE DE TABLAS



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

APÉNDICE II. ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo 3. METODOLOGIA

Tabla 3.1. Poderes reflectantes y reflexiones, expresadas en \hat{A} , utilizadas para el análisis semicuantitativo de los minerales de la arcilla junto a los autores que los proponen. * Poder Reflectante y reflexión de la moscovita empleada en la semicuantificación cuando la muestra presenta mica sódica.....	21
---	-----------

Capítulo 4. RESULTADOS

Sección 4.1. Caracterización diagenética y metamórfica de grado bajo en el Complejo Gomáride y Unidades de Federico

Tabla 4.1.1. Litología, mineralogía, KI de la fracción $<2 \mu\text{m}$ secada al aire y solvatada con EG (KI EG), politipo y parámetro b de las illitas de las muestras estudiadas en el Complejo Gomáride. n.d.= no determinado. KI expresado en $\Delta^{\circ}2\theta$	32
Tabla 4.1.2. Litología, mineralogía, KI de la fracción $<2 \mu\text{m}$ secada al aire y solvatada con EG (KI EG), politipo y parámetro b de las micas blancas potásicas de las muestras estudiadas en las Unidades de Federico. n.d.= no determinado. KI expresado en $\Delta^{\circ}2\theta$	34
Tabla 4.1.3. Análisis de los elementos mayores de roca total (% en peso de óxidos) de muestras de las unidades del Complejo Gomáride. (LLD: límite menor de detección. n.d.: no determinado. % peso: % en peso de óxido. ppm: partes por millón). Todas las muestras contienen cuarzo, feldespato potásico, hematites e illita, además de los minerales que aparecen en la tabla; también clorita trioctaédrica salvo las muestras MG-48 y MG-57.....	54
Tabla 4.1.4. Análisis de los elementos mayores de roca total (% en peso de óxidos) de las muestras seleccionadas de la Unidad de Tizgarín y Unidad de Boquete de Anyera. f: filita; v: violácea-verde; a: azul.....	55
Tabla 4.1.5. Análisis de los elementos mayores de roca total (% en peso de óxidos) de las muestras de la Unidad de Beni Mezala. *BM2-N: Beni Mezala-2, norte. c: claro.....	56
Tabla 4.1.6. Valores medios del parámetro b de la mica blanca potásica y correspondencia con las facies de Guidotti y Sassi (1986).....	63
Tabla 4.1.7. Fórmulas estructurales de las micas blancas detríticas del Complejo Gomáride normalizadas a $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	64

Tabla 4.1.8. Fórmulas estructurales de las micas blancas autigénicas de las areniscas estudiadas del Complejo Gomáride normalizadas a $O_{10}(OH)_2$	65
Tabla 4.1.9. Fórmulas estructurales de las micas blancas autigénicas de la Unidad de Tizgarín (Federico superior) normalizadas a $O_{10}(OH)_2$	67
Tabla 4.1.10. Fórmulas estructurales de micas blancas potásicas autigénicas representativas de la Unidad de Boquete de Anyera (normalizadas a $O_{10}(OH)_2$). Las muestras se han ordenado en función de la profundidad y los datos químicos en orden creciente del contenido en Si.....	68
Tabla 4.1.11. Selección de fórmulas estructurales de las micas blancas potásicas correspondientes a las filitas-esquistos azules, cuarcitas y venas sinfoliares de la Unidad de Beni Mezala-2 y Beni Mezala-1, en el norte y de su unidad homóloga en el sur. Los datos químicos, normalizados a $O_{10}(OH)_2$, se han ordenado en orden creciente del contenido en Si y teniendo en cuenta los rasgos texturales de las micas blancas. Números en negrita : micas blancas potásicas oblicuas a la foliación; en <i>cursiva</i> : micas blancas potásicas reemplazando cianita. d: micas detríticas en las cuarcitas.....	71
Tabla 4.1.12. Fórmulas estructurales de las micas blancas potásicas de la asociación con pumpellyita de la Unidad de Beni Mezala-1, que solo aflora en el sector norte. Los datos químicos (normalizados a $O_{10}(OH)_2$) se han ordenado en función de la profundidad y en orden creciente del contenido en Si.....	74
Tabla 4.1.13. Fórmulas estructurales de las micas blancas de la paragénesis con cianita de la Unidad de Beni Mezala. Los datos químicos (normalizados a $O_{10}(OH)_2$) se han ordenado en función del sector (norte o sur), en orden creciente de Si y según la textura de la mica blanca potásica (Ms1 , en equilibrio con la cianita, números en negrita ; Ms2, reemplazando a la cianita, números en <i>cursiva</i> ; *Ms3, junto a clorita en el contacto de la cianita con el cuarzo).....	74
Tabla 4.1.14. Fórmulas estructurales de las micas blancas de las muestras de paragénesis con talco de la Unidad de Beni Mezala normalizadas a $O_{10}(OH)_2$	77
Tabla 4.1.15. Fórmulas estructurales representativas de las micas blancas intermedias, paragonitas y margaritas de la Unidad de Boquete de Anyera y Beni Mezala normalizadas a $O_{10}(OH)_2$. Las denominadas con números en negrita son de micas blancas oblicuas a la foliación principal de las filitas. Las denominadas con números en <i>cursiva</i> son micas que reemplazan a cianita, ya sea en las filitas azules del sur (análisis 17 a 21) o reemplazando a la cianita presente en las venas de cuarzo y plagioclasa (análisis 28 a 33). El resto de fórmulas estructurales corresponden a micas blancas que definen la foliación principal.....	79

Tabla 4.1.16. Selección de fórmulas estructurales de las cloritas de las Unidades de Federico normalizadas a $O_{10}(OH)_8$. Números en negrita : cloritas junto a micas blancas oblicuas de las filitas azules de la Unidad de Beni Mezala-1 (norte); números en <i>cursiva</i> : cloritas que reemplazan a cianita; *cloritas que se sitúan en los límites de las venas de cuarzo con cianita y la filita, junto a moscovitas Ms3. vf. vena de cuarzo sinfoliar. v: vena de cuarzo oblicua a la foliación.....	82
Tabla 4.1.17. Fórmulas estructurales de las micas blancas normalizadas a $O_{10}(OH)_2$. Datos calculados a partir de análisis de TEM/AEM.....	90
Tabla 4.1.18. Fórmulas estructurales de las cloritas normalizadas a $O_{10}(OH)_8$. Datos calculados a partir de análisis de TEM/AEM.....	93
Tabla 4.1.19. Fórmulas estructurales de las fases trioctaédricas, vermiculitas y de las micas blancas. Datos calculados a partir de análisis de TEM/AEM. Las fórmulas estructurales de los interestratificados clorita-vermiculita normalizadas a $O_{10}(OH)_8$, el resto de fases han sido normalizadas a $O_{10}(OH)_2$	98
Tabla 4.1.20. Asociaciones de filosilicatos identificadas en el Complejo Gomáride y en las Unidades de Federico y características químicas y cristal químicas de las micas dioctaédricas (n: número de muestras).....	100
 Sección 4.2. La illitización de la dickita: evolución química y estructural de la illita en condiciones diagenético-metamórficas	
Tabla 4.2.1. Ubicación, litología, asociaciones minerales y grado metamórfico de las muestras seleccionadas (* datos tomados de Ruiz Cruz <i>et al.</i> , 2005).....	109
Tabla 4.2.2. Fórmulas estructurales representativas de illita/moscovita (Unidades Intermedias, Cordillera Bética), normalizadas a $O_{10}(OH)_2$	113
Tabla 4.2.3. Fórmulas estructurales representativas de illita/moscovita (Cordillera del Rif), normalizadas a $O_{10}(OH)_2$	114
Tabla 4.2.4. Fórmulas estructurales de la pirofilita normalizadas a $O_{10}(OH)_2$	115
Tabla 4.2.5. Fórmulas estructurales de fases minerales mostradas en las figuras de TEM. Dickitas (Dck) normalizadas a $O_5(OH)_4$ e illitas (Illt) y pirofilitas (PrI) a $O_{10}(OH)_2$	119

Sección 4.3. Pumpellyita y minerales coexistentes en metapelitas y venas de las Unidades de Federico

Tabla 4.3.1. Ubicación, litología y asociaciones minerales de las muestras. La plagioclasa es albita en las filitas y oligoclasa-andesina en las venas. **En negrita:** Filitas sin pumpellyita. *En cursiva:* Filita con pumpellyita; (1): Venas ricas en cuarzo (venas de tipo-1); (2): Venas ricas en plagioclasa (venas de tipo-2); (3): Venas con cianita (venas de tipo-3)..... **128**

Tabla 4.3.2. Análisis de los elementos mayores de roca total de venas y filitas encajantes. **En negrita:** Filitas sin pumpellyita (Phy1); *En cursiva:* Filitas con pumpellyita (Phy2); (v1): Venas ricas en cuarzo (venas de tipo-1); (v2): Venas ricas en plagioclasa (venas de tipo-2); (v3): Venas con cianita (venas de tipo-3). #Mg = $MgO/(MgO + FeO)$; #Fe³⁺ = $Fe_2O_3/(Fe_2O_3 + Al_2O_3)$. % ox.: % peso de óxido. ppm: partes por millón..... **133**

Tabla 4.3.3. Valores promedio obtenidos a partir de EDX y EMPA en epidotas de las venas y filita. Las fórmulas estructurales se han normalizado a 12.5 átomos de oxígeno. Los datos químicos de las epidotas en las muestras MG-14', RMG-13Df y RMG-13Fv se han obtenido por EDX y los de las muestras MG-13'v1 (borde y núcleo) y MG-13'v2 se han obtenido en la EMPA. \bar{x} : media aritmética o promedio. σ : desviación estándar. Σ : suma. Y y W son posiciones octaédricas. #Al: $Al_2O_3/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$. Los símbolos matemáticos empleados en esta tabla se utilizarán en el resto de tablas de esta sección..... **134**

Tabla 4.3.4. Datos EMPA (análisis de MG-13'v1 and MG-13'v2) y EDX (análisis del 9 al 14) de pumpellyitas de las venas y de la filita. Los análisis 5 y 6 se realizaron en microdominios sin actinolita y el análisis 7 en un microdominio con actinolita. Las fórmulas estructurales están normalizadas a 16 cationes. % ox: % en peso de óxidos..... **135**

Tabla 4.3.5. Datos químicos de EMPA de la actinolita de las muestras MG-13'v1 y MG-13'v2. Las fórmulas estructurales están normalizadas a 23 átomos de oxígeno por fórmula unidad según las recomendaciones de Schumacher (1997). #Mg = $^{CB}Mg/(^{CB}Mg + ^{C}Fe^{2+} + ^{B}Fe^{2+})$ **136**

Tabla 4.3.6. Fórmulas estructurales de micas blancas de filitas y venas, normalizadas a $O_{10}(OH)_2$ a partir de datos seleccionados de EDX. **En negrita:** Filitas sin pumpellyita. *En cursiva:* Filita con pumpellyita..... **138**

Tabla 4.3.7. Fórmulas estructurales de cloritas y vermiculitas normalizadas a 14 y 11 oxígenos respectivamente. #Mg = $Mg/(Mg+Fe)$ **139**

Tabla 4.3.8. Datos de EDX para los minerales de las venas con cianita (RMG-13Av)..... **140**

Tabla 4.3.9. Datos químicos correspondientes a distintos minerales usados en las estimaciones <i>P-T</i> con THERMOCALC.....	143
---	------------

Sección 4.4. Cambios estructurales y químicos de la sudoita producidos por deformación

Tabla 4.4.1. Fórmulas estructurales de “clorita” obtenidas a partir de los análisis de los granos deformados y no deformados, normalizadas a $O_{10}(OH)_8$. Los análisis se corresponden con los números en la Figura 4.4.6.....	157
---	------------

Tabla 4.4.2. Selección de fórmulas estructurales de clorita normalizadas a $O_{10}(OH)_8$ (datos AEM) correspondientes a los granos que se muestran en las Figuras 4.4.8, 9, 11, y 12.....	164
---	------------

APÉNDICE III. ÍNDICE DE FIGURAS



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

APÉNDICE III. ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 2. CONTEXTO GEOLOGICO

- Figura 2.1.** Esquema geológico de la Cordillera Bético-Rifeña. **a:** Situación del orógeno Bético-Rifeño en el Mediterráneo. **b:** Distribución de la Zona Interna, Zona Externa, Flysch y cuencas neógenas de la Cordillera Bético-Rifeña (modificado de Sanz de Galdeano, 1997)..... 7
- Figura 2.2.** Esquema de la Zona Interna Rifeña entre Ceuta y Jebhá, modificada de Chalouan y Michard (1990) y El Adraoul *et al.* (2007). La traza de la fallas, cabalgamientos y contactos tectónicos es la misma que la empleada en la Figura 2.1. **a:** Antiforme de Beni Mezala. **b:** Antiforme de Beni-Bousera..... 10
- Figura 2.3.** Columna lito-estratigráfica sintética de la pila de unidades pre-mesozoicas del Complejo Sébtide, modificada de Chalouan *et al.* (2008)..... 11
- Figura. 2.4.** Columna lito-estratigráfica del Complejo Gomáride y de las Unidades de Federico..... 13

Capítulo 3. METODOLOGIA

- Fig. 3.1.** Zona de estudio en la región de Ceuta-Fnideq (**a**, sector norte) y Bou Ahmed (**b**, sector sur). Los números indican el intervalo de muestras obtenido en cada uno de los itinerarios marcados en la figura. Modificada de Kornprobst (1974) y Durand-Delga y Kornprobst (1985). La unidad de Beni Hozmar no aparece en la figura **a**. Las muestras de esta unidad se localizan a 2.5 km al suroeste de la muestra MG-40, en la carretera nacional que une Fnideq con Dradia..... 16
- Figura 3.2.** Curvas de frecuencia acumulativa del parámetro *b* de la mica blanca potásica determinado en polvo desorientado de roca total (línea continua) y en polvo desorientado de la fracción <2 µm (línea discontinua) de las muestras diagenéticas y de anquizona, donde está presente mica detrítica..... 20

Capítulo 4. RESULTADOS

Sección 4.1. Caracterización diagenética y metamórfica de grado bajo en el Complejo Gomáride y Unidades de Federico

- Figura 4.1.1.** Zona de estudio en el anticlinal de Beni Mezala, en la región de Ceuta-Fnideq (**a**, Sector norte) y en el antiforme de Beni Bousera, en la región de Bou Ahmed (**b**, Sector

sur). Los números indican los extremos del intervalo de muestras recogidas a lo largo de cada uno de los itinerarios marcados en la figura. Modificada de Kornprobst (1974) y Kornprobst y Duran-Delga (1985)..... 31

Figura 4.1.2. Deconvolución en la zona de las reflexiones basales secundarias de las micas de los diagramas de XRD de los agregados orientados $<2 \mu\text{m}$. **a:** MG-56, Unidad Aakaili (Complejo Gomáride). **b:** MG-36, Unidad de Tizgarín (Unidad de Federico superior). **c:** MG-21, Unidad de Boquete de Anyera (Unidad de Federico medio). **d:** MG-14, Unidad de Beni Mezala-1 (Unidad de Federico más profunda)..... 33

Figura 4.1.3. Imágenes a distintas escalas de los conglomerados estudiados en el Complejo Gomáride y en la Unidad de Tizgarín. **a:** Conglomerado del Complejo Gomáride en el que se aprecia el tamaño, la morfología y la naturaleza de algunos fragmentos de rocas (1, fragmento de cuarcita; 2, fragmento de roca metamórfica; 3, fragmento de roca sedimentaria). **b:** Conglomerado claro de la Unidad de Tizgarín. **c:** Clasto de cuarzo monocrystalino con extinción ondulante (Qmo) del esqueleto del conglomerado del Complejo Gomáride. **d:** Clasto de cuarzo monocrystalino (Qm); bg: borde de grano original; el cemento de cuarzo sintaxial recrece el grano de cuarzo original. **e:** Clasto de cuarzo policristalino con más de tres constituyentes (Qp). **f:** Esqueleto del conglomerado de la Unidad de Tizgarín, donde se observan clastos de cuarzo monocrystalino, clastos de cuarzo policristalino (Qp) y un clasto de fragmento lítico sedimentario (Ls-ch)..... 37

Figura 4.1.4. Imágenes al microscopio óptico mostrando las características petrográficas de los fragmentos líticos de los conglomerados del Complejo Gomáride. **a y b:** Fragmento lítico metamórfico (Lm), nótese la fractura rellena de cemento de cuarzo (señalado con flechas), sin y con analizador, respectivamente. **c y d:** Interior de un fragmento de chert con fracturas paralelas rellenas de cemento caolínico (señalado con flechas), sin y con analizador, respectivamente..... 38

Figura 4.1.5. Detalle al microscopio óptico de la matriz arenosa pobremente seleccionada de los conglomerados del Complejo Gomáride. **a y b:** Granos de cuarzo monominerálicos con extinción homogénea (Qmr) y ondulada (Qmo) de tamaño mayor, recrecidos (bg, borde de grano original; Qx, cemento de cuarzo sintaxial que recrece el grano de cuarzo original) junto a fragmentos líticos sedimentarios (Ls), granos de cuarzo, minerales pesados y óxidos de hierro de tamaño limo-arcilloso, sin y con analizador, respectivamente. **c y d:** Fragmento lítico sedimentario (ch: chert), cuarzo monocrystalino con extinción ondulante (Qmo) y cuarzoes policristalinos con más de tres constituyentes (Qp>3), sin y con analizador, respectivamente..... 38

Figura 4.1.6. Imágenes al microscopio óptico de los cementos arcillosos que aparecen en los conglomerados del Complejo Gomáride y de la Unidad de Tizgarín. **a y b:** Detalle del

cemento arcilloso (*pore filling*) del conglomerado gomáride constituido por agregados laminares de caolinita formando vermiculos (flecha roja en **b**) o dispuestos en abanico (círculo negro y rojo en **a** y **b**). A la izquierda en **b** se visualiza un cemento ferruginoso opaco (flecha negra). **c** y **d**: Clorita fibroso-radiada junto a illita rellenando los poros en el conglomerado de la Unidad de Tizgarín, sin y con analizador, respectivamente. **e**: Imagen c y d en BSE. **f**: Cemento de agregados laminares de caolinita rellenando una grieta en un clasto de cuarzo monocristalino con extinción ondulante (→). **g**: Recuadro de la imagen **f** ampliado..... 40

Figura 4.1.7. Micas detríticas de las areniscas del Complejo Gomáride. **a, b y c**: Lámina de biotita y moscovita detrítica al microscopio óptico (sin y con analizador, respectivamente) y al SEM. **d y e**: Imagen al microscopio óptico de moscovita detrítica aislada, sin y con analizador, respectivamente. **f**: Imagen de BSE de la moscovita detrítica aislada con los bordes transformándose..... 42

Figura 4.1.8. Imágenes al microscopio óptico y de BSE de los huecos rellenos de cemento arcilloso en las areniscas del Complejo Gomáride. **a y b**: Grano detrítico completamente caolinitizado, sin y con analizador, respectivamente. **c y d**: Imágenes de microscopio óptico con analizador de huecos rellenos de dickita, illita Na-K y sudoita de la arenisca del Complejo Gomáride inferior. **e**: Imagen de BSE de un hueco de la arenisca de la Unidad de Aakaili (Gomáride inferior) relleno de cemento arcilloso. **f**: Imagen de BSE del recuadro de la **d**. En todas las fotos, la textura del cemento es “pore-filling”..... 43

Figura 4.1.9. Imágenes al microscopio óptico y de BSE del cemento de la arenisca de la Unidad de Tizgarín. **a y b**: Huecos rellenos de dickita, illita y pirofilita, sin y con analizador, respectivamente..... 44

Figura 4.1.10. Imágenes al microscopio óptico y de BSE de cuarcitas de la Unidad de Boquete de Anyera. Las imágenes **a y b** corresponden a una cuarcita poco profunda, donde la mica y la clorita se encuentran intercrecidas rellenando los poros entre los granos de la trama. **c**: Imagen de BSE de la misma zona donde se observa mejor las relaciones texturales entre la clorita y la moscovita neoformada de esta arenisca. **d**: Alternancia de bandas de granos de cuarzo policristalino y bandas constituidas, mayoritariamente, por filosilicatos (cuarcita más profunda). **e**: Imagen detallada de una banda filosilicatada de la misma muestra de la imagen **d**, con micas y cloritas intercrecidas marcando la foliación y acompañadas de minerales accesorios (turmalina y magnetita). **f**: Imagen de BSE del bandeado mostrado en **d**..... 44

Figura 4.1.11. Imágenes de microscopio óptico con analizador de las cuarcitas de la Unidad de Beni Mezala. **a**: Mica blanca detrítica (color de interferencia azul; cuarcita Beni Mezala-2). **b y c**: Micas blancas autigénicas entre los granos de cuarzo describiendo una clara

lineación (cuarcita Beni Mezala-2). **d:** Bandas de mica blanca entre los granos de cuarzo (cuarcita más profunda de Beni Mezala-1)..... **45**

Figura 4.1.12. Imágenes de microscopio óptico de las filitas violáceas de la Unidad de Boquete de Anyera. **a:** Foliación principal (sin analizador). **b:** Imagen de BSE de la filita violácea menos profunda. **c** y **d:** Filita violácea donde se desarrolla una incipiente crenulación, sin y con analizador, respectivamente..... **46**

Figura 4.1.13. Imágenes de microscopio óptico y de BSE de las filitas azules de la Unidad de Beni Mezala en el sector norte. **a:** Filitas azules del norte, donde se observa la esquistosidad (S_1). **b:** Mica blanca oblicua a la foliación principal. **c:** Otro ejemplo de mica blanca oblicua a la foliación con dominios de mica blanca intermedia y paragonita. **d:** Imagen de BSE de la zona de la imagen **c**. **e, f** y **g:** Mapas composicionales de K, Na y Ca, mostrando la distribución zonada de las micas oblicuas ricas en Na y Ca, que aparece en la imagen **c** y **d**..... **47**

Figura 4.1.14. Imágenes de microscopio óptico y de BSE de las filitas azules de Beni Mezala. **a** y **b:** Filitas azules con crenulación (sector norte) sin y con analizador, respectivamente. **c** y **d:** Filitas azules con crenulación (sector sur) sin y con analizador. **e:** Filitas azules en las que se puede apreciar la mica blanca definiendo la foliación junto a cuarzo y a pequeñas bandas oscuras de pumpellyita y epidota. **f:** Imagen de BSE de la misma zona que la **e**..... **48**

Figura 4.1.15. Imágenes al microscopio óptico (**a** y **b**) y de BSE (**c** y **d**) de los esquistos claros de la Unidad de Beni Mezala. **a, b** y **c:** Alternancia de bandas claras y pardas típica de estas muestras. **d:** Detalle de las bandas claras que aparecen en la imagen **a**. **e:** Mapa de fases. Las áreas azules son las más ricas en Mg aunque también contienen cantidades importantes de Al. Estas áreas están formadas por granos sub-paralelos de interestratificados clorita-vermiculita (ML). Las áreas verdes son ricas en micas blancas potásicas y se corresponden con las zonas pardas de la imagen **a**..... **50**

Figura 4.1.16. Imágenes al microscopio óptico de las venas de cuarzo de las Unidades de Federico. **a-b:** Segregación de cuarzo y clorita verde fibrosa. **c:** Agregado de minerales marrones-verdes (pumpellyita-actinolita-epidota) típicos de las venas de tipo-1. **d:** Agregado de minerales verdes (pumpellyita-epidota-clorita) en las plagioclasas, vena de tipo-2. **e:** Segregación de cuarzo con cianita donde se puede apreciar cloritoide y dos de los tres tipos de mica blanca que aparecen en las venas de tipo-3. **f:** Mica blanca que se desarrolla entre los cristales prismáticos de cianita y los de cuarzo (Ms_3) de las venas de tipo-3..... **51**

Figura 4.1.17. Representación de la composición química de roca total en el diagrama ACF-A'KF de Winkler (1975). $A = ([Al_2O_3] + [Fe_2O_3]) - ([Na_2O] + [K_2O])$, $C = ([CaO] - 3.3[P_2O_5])$, $F = ([FeO] + [MgO] + [MnO])$, recalculados a 100%. $A' = ([Al_2O_3] + [Fe_2O_3]) -$

$([Na_2O]+[K_2O]+[CaO])$, $K = [K_2O]$, $F = ([FeO]+[MgO]+[MnO])$, recalculados a 100%. Las operaciones se realizan una vez que los % en peso de óxido se transforman en proporciones moleculares. Campo *IA*: Pelitas y filitas ricas en Al. Campo *IB*: Pelitas y filitas ricas en Al con <35% de carbonatos. *II*: Grauvacas. 1: Rocas ultrabásicas. 2: Rocas básicas y andesíticas. → Margas con un contenido en carbonatos entre 35 % y 65 %..... 58

Figura 4.1.18. Representación de la composición química de roca total en el diagrama AFM proyectando desde la moscovita según las recomendaciones de Thompson (1957). Área rayada: campo típico de las pelitas-filitas (Bucher y Frey, 1994). Áreas grises: campos de las pelitas según Spear (1995)..... 59

Figura 4.1.19. Diagrama con los datos KI correspondientes a los agregados orientados de la fracción <2µm sin tratar y tratados con EG. Línea fucsia continua: límites de la anquizona (Warr y Ferreiro Mählmann, 2015). Línea fucsia discontinua límite entre anquizona débil e intensa..... 61

Figura 4.1.20. Diagramas de XRD de muestras desorientadas de roca total. **a**: Politipos $2M_1$ y $1M$ presentes en el Complejo Gomáride. **b**: Politipos $2M_1$ y $3T$ presentes en algunas muestras de la Unidad de Boquete de Anyera y Beni Mezala..... 61

Figura 4.1.21. a: Diagramas de XRD de la zona de la reflexión 060 de la mica blanca potásica correspondiente a filitas del Complejo Gomáride, junto a otras reflexiones de filosilicatos que caracterizan a las muestras de la Unidad de Aakaili (1) y reflexión 060 de la mica blanca potásica en la Unidad de Koudiat Tizian (2). **b:** Diagrama de XRD de la zona de la reflexión 060 de la única población de mica blanca potásica en las filitas de la Unidad de Tizgarín (1) y de las dos poblaciones identificadas en filitas de las unidades de Boquete de Anyera y de Beni Mezala (2)..... 62

Figura 4.1.22. Diagramas con las curvas de frecuencia acumulativa del parámetro *b* de la mica blanca potásica: **a**, de la única población del Complejo Gomáride y de las dos poblaciones (baja y alta presión) de las Unidades de Federico; **b**, de la única población del Complejo Gomáride y de la Unidad de Tizgarín, por afinidad, y de las dos poblaciones (baja y alta presión) de las Unidades de Boquete de Anyera (BA) y de Beni Mezala (BM); **c**, de roca total (línea continua) y de la fracción < 2µm (línea discontinua) del Complejo Gomáride..... 63

Figura 4.1.23. Diagramas composicionales a partir de los análisis realizados en las micas blancas detríticas y autigénicas del Complejo Gomáride y de la Unidad de Tizgarín. La línea continua en los diagramas **a** y **b** representa la tendencia fengítica (Ph) y pirofilitica (PrI) ideal de la mica blanca potásica, respectivamente. Los círculos de los diagramas **c** y **d** envuelven las poblaciones de mica blanca potásica rica en Na e intermedia (Na-K) de las unidades gomárides (en azul) y de la Unidad de Tizgarín (en fucsia)..... 66

- Figura 4.1.24.** Diagramas composicionales correspondientes a las micas blancas potásicas de la Unidad de Boquete de Anyera. Ms: Moscovita. Ph: Fengita. Fe-Ms: Ferrimoscovita. Illt (o Prl): Illita. El punto negro de los diagramas **a** y **b** sitúa la composición ideal de la moscovita. La línea continua en los diagramas **a** y **b** representa la tendencia fengítica e illítica o pirofilitica ideal de la mica blanca potásica, respectivamente..... **69**
- Figura 4.1.25.** Diagramas composicionales correspondientes a las micas blancas potásicas de las filitas azules y cuarcitas de las unidades de Beni Mezala. El círculo azul del diagrama **a** y **e** representa el campo en el que se encuentran las micas blancas potásicas de las cuarcitas más profundas de la Unidad de Boquete de Anyera. El círculo rojo del diagrama **e** rodea las micas blancas potásicas detríticas de las cuarcitas de Beni Mezala-1 en el sector norte..... **75**
- Figura 4.1.26.** Diagramas composicionales correspondientes a las micas blancas potásicas de las filitas azules y distintas paragénesis de las unidades de Beni Mezala. El círculo negro de la imagen **a** representa el campo en el que se encuentran las micas blancas potásicas de las cuarcitas adyacentes a los esquistos claros de la paragénesis con talco..... **76**
- Figura 4.1.27.** Diagramas composicionales de las micas blancas potásicas de las filitas y cuarcitas de la Unidad de Beni Mezala-1 que afloran en el norte y de las distintas paragénesis minerales de ésta..... **77**
- Figura. 4.1.28.** Diagramas composicionales de las micas blancas intermedias, paragonitas y margaritas (WM) de filitas violáceas de la Unidad de Boquete de Anyera y filitas azules y venas sinfoliares de cuarzo, plagioclasa y cianita de la Unidad de Beni Mezala-1 (norte y sur). Los círculos delimitan la zona que ocupan los datos químicos de las micas blancas potásicas (KWM) que aparecen en estas mismas litologías y unidades..... **80**
- Figura 4.1.29.** Diagramas composicionales de las cloritas de las Unidades de Federico. El círculo negro relleno corresponde a la composición ideal del clinocloro. Las líneas indican la variabilidad en el contenido en Si del clinocloro y de la sudoita. El círculo corresponde al área donde se representa la composición química de las “cloritas” descritas en la sección 4.4..... **81**
- Figura 4.1.30.** Diagramas composicionales de las cloritas de las Unidades de Federico, razón Fe/(Fe+Mg) vs. Si. **a:** Cloritas de las unidades de Tizgarín y Boquete de Anyera. **b:** Cloritas de las unidades de Beni Mezala. El círculo de la gráfica **b** corresponde a las cloritas de la vena de Qz paralela a la foliación de la filita azul (Ms+Chl) que aflora en el sector sur de la zona de muestreo (Bou Ahmed). Los símbolos son equivalentes a los empleados en la Figura 4.1.29..... **84**

- Figura. 4.1.31.** Diagrama de Si vs. Al_{total} donde se aprecia la sustitución que caracteriza a las cloritas. **a:** Cloritas de las unidades de Tizgarín y Boquete de Anyera. **b:** Cloritas de las unidades de Beni Mezala. Los símbolos son los empleados en la Figura 4.1.29. Clc: Clinocloro; Dph: Daphnita (chamosita); Sud: Sudoita. TK: sustitución Tschermak; DT: sustitución di, trioctaédrica..... **84**
- Figura. 4.1.32.** Imágenes HR-TEM de la lutita de la Unidad de Koudiat Tizian. **a:** Imagen de baja magnificación. Las líneas blancas indican los límites entre distintos conjuntos de paquetes. El recuadro rojo limita la zona donde se ha tomado la imagen **b**. El recuadro blanco indica la zona donde se ha hecho la imagen **c**. **b:** Imagen reticular de magnificación baja donde se observan paquetes de distintos tamaños. Las diferencias de contraste sugieren la presencia de capas de illita (contraste oscuro) y de esmectita (contraste claro). La SAED indica que se trata de una mica blanca con politipo 1M. **c:** Distintos paquetes de illita con límites coherentes. La SAED muestra politipos 1M y $2M_1$. Flechas blancas: reemplazamiento oblicuo. Recuadro blanco en la SAED: zona del eje 02^* de la SAED ampliada en la esquina inferior derecha y que muestra espaciado de 40 Å..... **86**
- Figura 4.1.33.** Imágenes reticulares de mayor magnificación de la lutita, tomadas en distintas zonas de la Fig. 4.1.32.c. **a:** Imagen tomada en el recuadro blanco, donde se observa reemplazamiento paralelo y oblicuo de láminas de mica 1M por otra de $2M_1$. SAED solo muestra politipo 1M. **b:** Imagen del recuadro negro. Paquetes de contraste más oscuro con espaciados de 20 Å. Paquetes de contraste algo más claro con espaciados de 10 Å. SAED con politipo 1M, la FT del paquete de contraste oscuro muestra politipo $2M_1$ **87**
- Figura 4.1.34.** Imágenes reticulares de HR-TEM e imagen del espectro de un análisis realizado en la arenisca. **a:** Paquetes de dickita con periodicidades de 14 Å, paralelos a paquetes de illita con periodicidades de 10 Å. **b:** Área en la que coexisten paquetes de dickita e illita, así como interestratificados illita/dickita. Imagen de la FT dentro de ella. **c:** Paquetes de illita Na-K, la FT muestra que se trata de un politipo 1M. **d:** Paquetes de illita K con estructura $2M_1$ mostrada en la FT. **e:** espectro de illita Na-K..... **88**
- Figura 4.1.35.** Imágenes de baja magnificación de TEM de la filita de la Unidad de Boquete de Anyera donde se observa el tamaño de los paquetes de los filosilicatos y las relaciones texturales entre estos. **a y b:** Relaciones subparalelas a paralelas entre micas blancas potásicas (Ms) y micas blancas de composición intermedia (Na-K). La SAED ilustra las relaciones de muy bajo ángulo entre las fases micáceas. **c:** Relaciones de bajo y alto ángulo entre los filosilicatos. **d:** Relaciones paralelas entre distintos filosilicatos (moscovita, mica Na-K y clorita, en este caso clinocloro)..... **89**

Figura 4.1.36. Imágenes de alta magnificación de TEM que muestran periodicidades y defectos de las micas blancas de la filita. **a:** Cristales de mica blanca potásica (moscovita) y sodo-potásica (mica Na-K) oblicuos a uno de mica blanca potásica, con periodicidad de 10 Å y textura moteada y defectos estructurales (huecos lenticulares y capas curvas, recuadro blanco y flecha negra), que también muestran periodicidades de 20 Å. Mica Na-K con periodicidad menor a 10 Å con huecos lenticulares (flechas blancas), paralela a mica blanca potásica con textura moteada y periodicidad de 10 Å. **b:** Moscovita, con textura moteada y mica Na-K con capas curvas (recuadro blanco) con la misma orientación, ambas con cuerpos lenticulares (flechas blancas). **c:** Micas Na-K con distinto contenido en Na. **d:** Cristales de moscovita y paragonita, con periodicidades de 10 y 9.6 Å, respectivamente. La SAED indica que son politipos $2M_1$. **e:** Espectro de la paragonita de la imagen **d**. **f:** Espectro de moscovita rica en Na (<20% de Na en la moscovita) de la imagen **d**..... 91

Figura 4.1.37. Imágenes de TEM de paragonita. **a:** Imagen de alta magnificación con espaciado de 19.28 Å, con defectos estructurales: capas curvas (flechas negras) y capas con mayor espaciado (recuadrado). También se puede observar el límite de los paquetes de paragonita y la moscovita. **b:** SAED correspondiente a la imagen de **a**.. 92

Figura 4.1.38. Imágenes de TEM. **a:** Paquetes de micas dioctaédricas y clorita con tamaño de aproximado a 1000 Å, transición neta entre ambos. La mica blanca presenta espaciados de 20 Å y textura moteada. La SAED permite identificar la clorita y la mica blanca, en este caso como politipo $2M_1$. **b:** Imagen de alta magnificación de clorita.. 92

Figura 4.1.39. Imágenes de TEM de la filita azul de la Unidad de Beni Mezala-2. **a** y **b:** Imagen reticular de baja magnificación. En **b** las SAED indican que los paquetes de moscovita son de politipo $2M_1$. **c:** Imagen de alta magnificación del contacto entre dos cristales de moscovita. Las flechas blancas indican terminaciones de capas. **d:** Imagen de alta magnificación de moscovita con periodicidad a 20 Å y textura moteada..... 94

Figura 4.1.40. Imágenes de baja magnificación de TEM, donde se observa el tamaño de los paquetes de los filosilicatos y las relaciones texturales entre estos. **a:** Relaciones sub-paralelas a paralelas entre micas blancas potásicas (Ms), micas Na-K, y clorita. La SAED ilustra la presencia de mica y clorita. **b:** Relaciones sub-paralelas a paralelas entre las distintas fases micáceas y de bajo ángulo de estas con la clorita. **c:** Relaciones de bajo ángulo entre clorita y fases micáceas. La SAED de las micas diferencia entre la mica blanca potásica (Ms) y la de composición intermedia (Na-K). Además la SAED muestra que la moscovita es un politipo de dos capas orientado c^*-b^* , mientras que la mica Na-K se encuentra orientado c^*-a^* 95

Figura 4.1.41. Imágenes de alta magnificación de los filosilicatos de la filita MG-14 (Beni Mezala-1, norte). **a:** Paquete de clorita con periodicidades de 14 Å y mica blanca

potásica. **b**: Contacto entre un paquete de moscovita y mica Na-K. **c**: Paquete de de clorita con ligera variación de contrates. La SAED indica politipo ordenado de clorita. **d** y **e**: Imágenes de mayor magnificación de la imagen **c**. Muestran periodicidades de 14 Å y fisuras estrechas y alargadas..... 96

Figura 4.1.42. Imágenes de TEM de baja magnificación de las principales fases presentes en los esquistos claros que contienen talco. **a**: Mica blanca potásica, vermiculita e interestratificado C/V (ML), éste último con lagunas lenticulares. La SAED muestra una periodicidad de 10 Å, atribuible a la mica blanca potásica y la vermiculita. **b**: Imagen de franjas reticulares que muestra pequeños intercrecimientos de vermiculita e interestratificados C/V (ML). La SAED exhibe las reflexiones de ambas fases. **c**: Paquetes de mica blanca potásica de politipo $2M_1$ (SAED) y vermiculita (contraste claro). **d**: Paquetes de mica blanca potásica y ML; la SAED muestra espaciados de 10 Å y 9.3 Å según las reflexiones basales..... 97

Sección 4.2. La illitización de la dickita: evolución química y estructural de la illita en condiciones diagenético-metamórficas

Figura 4.2.1. Mapa tectónico de la Cordillera Bético-Rifeña (modificado a partir de Sanz de Galdeano *et al.*, 2001) con la ubicación de las áreas muestreadas (flechas)..... 108

Figura 4.2.2. Imágenes texturales que ilustran una caolinitización temprana y una illitización progresiva de las muestras. **a**: Grano de albita altamente transformado en caolinita. **b**: Grano de mica detrítica casi caolinitizado por completo. **c**: Caolinita sin alterar rellenando poros en una muestra diagenética. **d**: Illitización incipiente de la dickita. **e**: Illitización avanzada de la dickita. **f**: Sustitución de la dickita por illita + pirofilita..... 111

Figura 4.2.3. Imágenes BSE que muestran las relaciones texturales entre la dickita, la illita y la pirofilita. **a**: Illitización incipiente en una muestra diagenética (CL-36). **b**: Illitización avanzada de la dickita (muestra MG-56). Las diferencias en contraste en los paquetes de mica reflejan un contenido variable de Na. **c**: Relictos de dickita en granos de illita y pirofilita, estos últimos con orientación oblicua a la illita y la dickita (muestra MG-34). Los granos brillantes son de ilmenita y rutilo..... 112

Figura 4.2.4. Diagramas composicionales a partir de illitas analizadas en muestras de diferente grado metamórfico. La línea en el **a** se corresponde con la sustitución fengítica ideal. La línea en el **b** se corresponde con la sustitución pirofilitica ideal..... 114

Figura 4.2.5. Imágenes de TEM de baja magnificación. **a**: Granos de dickita parcialmente transformados en illita (muestra CL-36). **b**: Paquetes paralelos de illita Na-K y, en menor medida, dickita de la muestra CL-41. **c**: Relaciones texturales entre la pirofilita,

la mica y la dickita en la muestra CL-31. Los bordes de la dickita-pirofilita son oblicuos a los planos basales (flechas).....	117
Figura 4.2.6. Imágenes de franjas reticulares de dickita y mica en la muestra diagenética bética. a: Dickita con periodicidad regular de 14 Å y 7 Å. SAED desde el eje de la zona [110], con filas de reflexión <i>hhl</i> con una periodicidad de 14 Å. b: Mica blanca con periodicidad regular a 10 Å. SAED desde el eje de la zona [110], con la presencia de un politipo 1M.....	118
Figura 4.2.7. Imágenes de franjas reticulares de mica blanca de la muestra de anquizona débil rifeña (MG-56). a: Paquete de mica Na-K, con una estructura a una capa, tal y como se deduce de la imagen mediante FT (recuadro). b: Paquete de illita potásica con una estructura a dos capas, tal y como indica la imagen mediante FT (recuadro). La SAED entre a y b muestra reflexiones de dos tipos de micas. c: Intercrecimiento dickita-mica con interfaces paralelas, tal y como también indica la imagen de la transformada de Fourier (FT) (recuadro).....	119
Figura 4.2.8. a: Imagen de franjas reticulares de un paquete de pirofilita con maclado abundante (muestra CL-31). La SAED, desde el eje de la zona [110], es la de un politipo a una capa. b: Imagen de alta resolución y FT de mica potásica 2M ₁ que coexiste con pirofilita.....	120
Figura 4.2.9. Imagen de franjas reticulares donde se observa una zona con pirofilita con abundantes franjas de 14 Å incompletas (flechas totalmente blancas) de dickita, interestratificadas en las franjas de 9 Å dominantes de pirofilita. El área de mica blanca muestra, por el contrario, capas aisladas de dickita con una alta continuidad (flechas negras). La transición de capas de dickita a mica (flechas blancas vacías) tiene lugar a través de las áreas dañadas. Debajo, espectros EDX obtenidos de las áreas de mica y pirofilita, respectivamente.....	124

Sección 4.3. Pumpellyita y minerales coexistentes en metapelitas y venas de las Unidades de Federico

Figura 4.3.1. Mapa tectónico de la zona norte del Rif, modificado a partir de Kornprobst y Durand-Delga (1985), con la ubicación de las muestras descritas en este trabajo (estrella).....	126
Figura 4.3.2. a: Pequeña vena lenticular rica en cuarzo. b: Venas ricas en plagioclasa paralelas a la esquistosidad. c: Distribución irregular de agregados de minerales verdes (epidota, pumpellyita y actinolita) en una vena de cuarzo.....	127
Figura 4.3.3. Asociaciones minerales en la filita con pumpellyita (RMG-13D). a: Imagen de microscopio óptico de gran aumento (sin analizador) que muestra la orientación	

paralela de la moscovita, la pumpellyita y la epidota. **b:** Imagen BSE que muestra finas lentes de pumpellyita intrecrida con moscovita y epidota..... 128

Figura 4.3.4. Imágenes al microscopio óptico de las venas de tipo-1 sin analizador. **a:** Imagen que muestra agregados de fases verdes de grano muy fino (muestra MG-13'v1). **b:** Asociación de pumpellyita-actinolita-epidota de la vena MG-13'v1. Epidota en agregados masivos en la parte inferior de la imagen y como granos euhédricos en la esquina superior izquierda. **c:** Asociación de moscovita-pumpellyita-epidota de la vena MG-13'v2. **d:** Vermiculita radial reemplazando a pumpellyita (áreas oscuras) en la vena MG-13'v2..... 129

Figura 4.3.5. Imágenes BSE de asociaciones minerales en las venas de tipo-1. **a:** Asociación de pumpellyita-actinolita-epidota de la vena MG-13'v1. La vermiculita parece estar reemplazando a la pumpellyita y a la actinolita. **b:** Texturas que sugieren que la pumpellyita y la actinolita se encuentran en equilibrio (vena MG-13'v2). **c:** Pumpellyita ampliamente alterada a vermiculita (MG-13'v2)..... 130

Figura 4.3.6. Imágenes petrográficas de las venas de tipo-2 (RMG-13Fv; sin analizador). **a:** Silicatos de Ca (epidota y pumpellyita) rellenando una delgada venilla en plagioclasa. **b:** Venilla rellena de cuarzo, clorita, titanita y magnetita. **c:** Pequeños cristales fibrosos de pumpellyita, creciendo de manera perpendicular a los planos basales de la clorita..... 131

Figura 4.3.7. Venas de tipo-3. **a:** Prisma de cianita muy deformado y granos de cianita de menor tamaño no orientados rellenando una venilla en la vena de cuarzo RMG-13Av (luz polarizada plana). **b:** Asociación de cianita + moscovita (Ms1) + cloritoide. La mica tardía (Ms2) sustituye a la cianita y la clorita sustituye a la cianita y al cloritoide (luz polarizada plana). **c:** Mica blanca (Ms2) reemplazando a la cianita (con analizador). **d:** Moscovita de grano fino (Ms3) formada en los límites de cianita-cuarzo (con analizador). La barra de escala es común para todas las imágenes..... 132

Figura 4.3.8. Composiciones de la epidota, pumpellyita, clorita, vermiculita y actinolita en el diagrama AFM (proporciones atómicas), donde Fe = Fe total. También se ha incluido el esquema de clasificación de Passaglia y Gottardi (1973) y el campo (área rayada) de la pumpellyita descritos en otros contextos relacionados con la subducción (Nishimura *et al.*, 2000; Potel *et al.*, 2002; Krenn *et al.*, 2004)..... 137

Figura 4.3.9. Composiciones de la epidota, pumpellyita, clorita, vermiculita y actinolita en un diagrama ACF (proporciones atómicas). Se han incluido algunas composiciones correspondientes a miembros extremos para su comparación. Zo: zoisita. Jul: julgoldita. Símbolos como en la Figura 4.3.8..... 137

Figura 4.3.10. a: Diagrama *P-T* que muestra las condiciones aproximadas de metamorfismo de las filitas sin pumpellyita (línea A-B), calculadas a partir de las temperaturas estimadas de las composiciones de clorita (líneas verticales) y a la posición de las isopletras de Si tomada de Massonne y Schreyer (1987). **b:** Diagrama *P-T* que muestra las áreas correspondientes a las facies de pumpellyita-actinolita y prehnita (línea rayada) según Robinson y Bevins (1999). También se ha marcado la posición de las isopletras de Si correspondientes a Si = 3.10 y 3.20 *apfu*. El punto C se corresponde con la *P* máxima deducida a partir de la composición de la moscovita..... 142

Figura 4.3.11. Diagrama esquemático de *P-T* que muestra las condiciones metamórficas calculadas en las paragénesis con pumpellyita y con cianita a través de las reacciones A y B para las venas de tipo-1 y las venas de tipo-2 y filitas, y a través de las reacciones C, D y D' o C y E para las muestras con cianita..... 144

Figura 4.3.12. a: Correlación entre MgO/(MgO+FeO) en roca total (WR) y el promedio de Mg/(Mg+Fe²⁺) (proporciones atómicas) en la pumpellyita y la actinolita. **b:** Correlación entre Fe₂O₃/(Fe₂O₃+Al₂O₃) en WR y el promedio Fe³⁺/(Fe³⁺+Al) (proporciones atómicas) en la epidota y la pumpellyita. En la muestra MG-13'v2, la actinolita es escasa y la mayoría de los análisis de pumpellyita y de epidota se realizaron en microdominios sin actinolita..... 145

Figura 4.3.13. Proyección de la epidota a partir de datos representativos de las muestras estudiadas. $AF^* = 100 * [(Al_2O_3 + Fe_2O_3) - (0.75CaO + Na_2O - 0.75Ti_2O)] / [(Al_2O_3 + Fe_2O_3) - (0.75CaO + Na_2O - 0.75Ti_2O - FeO - MgO)]$. **a:** Pumpellyita de los microdominios con actinolita de la muestra MG-13'v2. **b:** Pumpellyita de los microdominios sin actinolita de la muestra MG-13v2..... 147

Sección 4.4. Cambios estructurales y químicos de la sudoita producidos por deformación

Figura 4.4.1. Mapa tectónico de la zona norte del Rif, modificado a partir de Kornprobst y Durand-Delga (1985) con la ubicación de las muestras descritas en esta sección (estrella)..... 151

Figura 4.4.2. a: Imagen de campo de la vena de cuarzo en los esquistos claros. **b:** Imagen BSE que muestra texturas que caracterizan a las filitas con talco encajantes. Los agregados sin orientación de la vermiculita dominante (Vrm) y la albita (Ab) parecen haber crecido durante el esfuerzo compresivo..... 152

Figura 4.4.3. Imágenes al microscopio óptico que muestran las características de deformación en las venas. **a:** Cristales de cuarzo con extinción ondulante y recristalización abundante. La flecha indica una venilla ocupada por el filosilicato verde. **b:** Agregados de cristales con apariencia fibrosa y con un color de interferencia variable (con

analizador). **c** y **d**: Áreas con filosilicato verde altamente deformado y pleocróico (incolore-verde claro) y granos no deformados (U) con orientación perpendicular al esfuerzo compresivo (luz polarizada plana y cruzada, respectivamente)..... **152**

Figura 4.4.4. Difractogramas de rayos X ($2-65^{\circ}2\theta$ $\text{CuK}\alpha$) obtenidos de agregados orientados secados al aire (**a**), tras la solvatación con etilenglicol (**b**) y tras calentar a 500°C (**c**). Se han etiquetado las reflexiones atribuidas a la fase del interestratificado (ML, por sus siglas en inglés), suponiendo una secuencia regular de clorita:vermiculita de 1:1. **d**: Zona de los difractogramas de rayos X donde aparecen las reflexiones 060 de los filosilicatos..... **154**

Figura 4.4.5. Difractogramas de rayos X simulados de la clorita (**a**) y de los interestratificados clorita-vermiculita (**b**)..... **155**

Figura 4.4.6. Imágenes de BSE de “clorita”. **a**: Granos con un grado avanzado de alteración a óxido férrico. La flecha indica un pliegue *kink*. **b**: Granos ligeramente deformados. **c**: Área con pliegues tipo *chevron* y zonas sin deformación (esquina inferior izquierda). **d**: Granos fracturados (flecha) y finos intercrecimientos de “clorita”-cuarzo. Los números se corresponden con los análisis de la Tabla 4.4.1. La escala es común para todas las imágenes..... **156**

Figura 4.4.7. Diagramas composicionales de las “cloritas”, donde se han incluido los campos de clinocloro (Clc) y de sudoita (Sud), la línea de tendencia de la sustitución Tschermak del clinocloro y la tendencia de la sudoita por la sustitución de Fe. Cruces: Granos deformados y no deformados ricos en Al. Rombos: Granos deformados..... **158**

Figura 4.4.8. **a**: Imagen de baja magnificación en la que se observa un grano de “clorita” plegado que consta de paquetes subparalelos con radios de curvatura variables y micropliegues (flecha blanca). Las capas grises paralelas finas representan probablemente la contribución vermiculítica que se contrae bajo el haz de electrones y microfoliaciones (flecha blanca). **b**: Imagen de franjas reticulares de un área menos deformada, con fisuras lenticulares causadas probablemente por una contracción variable de las capas de vermiculita. La SAED muestra la distribución de intensidad correspondiente a una sudoita..... **159**

Figura 4.4.9. **a**: Grano muy deformado, con micropliegues poligonales alineados a lo largo de los planos axiales de los pliegues. **b**: Ampliación del recuadro central de la imagen **a**. La SAED muestra la orientación casi simétrica de ambos flancos del pliegue. Los números se corresponden con los análisis en la Tabla 4.4.2..... **160**

Figura 4.4.10. **a**: Textura en dominios en granos deformados. Los dominios de clorita (Chl) e interestratificado (ML) de tamaño variable parecen estar distribuidos de manera irregular y muestran bordes tanto paralelos como oblicuos. La SAED muestra

reflexiones de ambos tipos de fases. b : Imagen de los intercrecimientos paralelos de clorita (14 Å) y varios tipos de interestratificados clorita-vermiculita, con periodicidades de 24 Å y 38 Å dominantes.....	161
Figura 4.4.11. Imagen de baja magnificación de un grano deformado y fracturado (D) y un grano no deformado posterior (U) que sella la fractura. Los números se corresponden con los análisis en la Tabla 4.4.2.....	162
Figura 4.4.12. Imagen de baja magnificación que muestra un intercrecimiento paralelo de caolinita (Kln) e interestratificado (ML). Los números se corresponden con los análisis en la Tabla 4.4.2.....	163
Figura 4.4.13. Diagramas composicionales correspondientes a los granos no deformados (asterisco) y deformados (rombos), a escala de TEM. Rombos blancos: datos químicos de granos ligeramente deformados y rombos negros: datos químicos de granos muy deformados. La línea continua es la línea de la tendencia obtenida mediante el ajuste por el método de los mínimos cuadrados de las variaciones composicionales de los granos no deformados y la línea discontinua es la de ajuste de las variaciones composicionales de los granos deformados.....	164
Figura 4.4.14. a: Imagen de franjas reticulares que muestra los dos tipos principales de transiciones entre las capas. 1: Transición de dos capas de clorita (28 Å) a una capa de clorita-vermiculita (24 Å). 2: Transiciones de una capa de clorita (14 Å) a una capa de clorita-vermiculita (24 Å), asociada con el grano de una capa de vermiculita. b, c: Ampliaciones de las zonas de transición descritas en a	166